

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年8月7日 (07.08.2003)

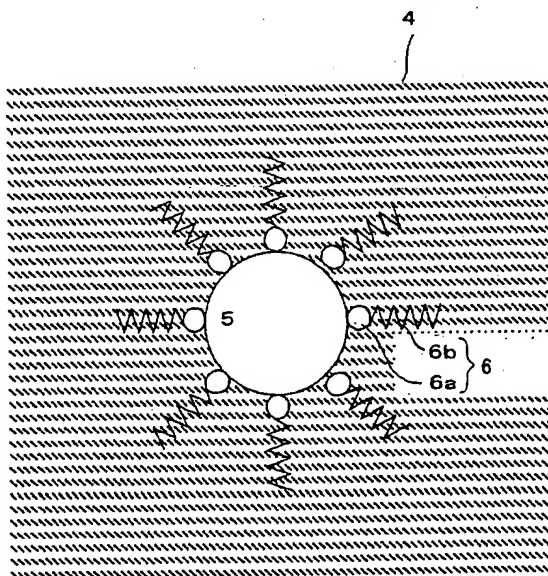
PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/065434 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01L 21/304 (SAGA, Koichiro) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/00938
- (22) 国際出願日: 2003年1月30日 (30.01.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-21097 2002年1月30日 (30.01.2002) JP
- (74) 代理人: 中村 友之 (NAKAMURA, Tomoyuki); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 嵯峨 幸一郎
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD OF TREATING SURFACE, SEMICONDUCTOR DEVICE, PROCESS FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE, AND APPARATUS FOR TREATMENT

(54) 発明の名称: 表面処理方法、半導体装置、半導体装置の製造方法、および処理装置



(57) Abstract: A method of surface treatment in which a surface having a structure formed thereon is treated with a supercritical fluid (4), characterized by adding ammonium hydroxide, an alkanolamine, a fluoroamine, hydrofluoric acid, or the like as a dissolution aid (5) to the supercritical fluid (4). A surface-active substance (6)

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY



may be added to the supercritical fluid (4) together with the dissolution aid (5). The surface-active substance (6) may comprise a polar solvent. The method enables residues to be removed without fail by treatment with the supercritical fluid as the only treatment.

(57) 要約:

構造体が形成された表面を超臨界流体（４）によって処理する表面処理方法であって、アンモニウム水酸化物，アルカノールアミン，フッ化アミン，フッ化水素酸等を溶解助剤（５）として超臨界流体（４）に添加することを特徴としている。また、超臨界流体（４）には、溶解助剤（５）と共に界面活性物質（６）を添加しても良い。界面活性物質（６）には、極性溶剤を用いても良い。

これにより、超臨界流体を用いた処理のみによって確実に残渣物の除去を行うことが可能な表面処理方法を提供する。

明 細 書

表面処理方法、半導体装置、半導体装置の製造方法、および処理装置

5

技術分野

本発明は、表面処理方法に関し、特に半導体装置やマイクロマシンなどの製造において、中空部を有する微細な構造体や高アスペクト比の電極パターン等の構造体が設けられた表面を洗浄する場合に適用される表面処理方法に関する。またさらに、このような表面処理方法によって得られた半導体装置、さらにはこのような表面処理を行う半導体装置の製造方法、およびこのような表面処理方法を実施するための処理装置に関する。また本出願は、下記の日本国特許出願に関連する。文献の参照による組み込みが認められる指定国については、下記の出願に記載された内容を参照により本出願に組み込み、本出願の記載の一部とする。

10

特願 2 0 0 2 - 0 2 1 0 9 7 出願日 平成 1 4 年 1 月 3 0 日

背景技術

近年、半導体装置の大規模化に伴い、素子構造の微細化が促進され、LSI 製造においては、今や線幅が 1 0 0 n m を切る高アスペクト比(高さ／幅)のパターンが基板上に形成されるに至っている。このようなパターンは、基板上に形成した材料膜に対してパターンエッチングを施すことによって形成される。このパターンエッチングは、例えばレジストパターンをマスクにして行われるが、形成されるパターンのアスペクト比の増加に伴い、レジストパターンのアスペクト比も必然的に増加する。

20

ところで、通常このようなパターン形成工程においては、パターンエ

5 ッチングやその後のレジストパターンの除去においてパターン間に残された微小な異物（エッチング残渣）を除去するために、基板表面に対して、薬液を用いた洗浄、リンス洗浄等の一連の湿式洗浄、および乾燥処理が施されている。また同様に、レジストパターンの形成工程においても、レジストパターンを現像形成した後、湿式洗浄および乾燥処理が施される。

10 ところが、微細パターンの洗浄においては、乾燥処理を行う際に、パターン間に残ったリンス液と外部の空気との圧力差によって、レジストパターンのパターン倒れが生じる場合がある。この現象は、リンス液、さらには乾燥時に用いる乾燥液等が乾燥工程により最終的に蒸発していく過程において、高アスペクト比のレジストターン間に残留した液体が蒸発することによって体積が縮小し、これらの液体の表面張力によりレジストパターン間に吸引力が発生することによって生じる。この吸引力は、パターン間での気液界面で生じる表面張力に依存し、高アスペクト
15 比のパターンではより顕著になる。しかも、この吸引力は、レジストパターンを倒すだけでなく、シリコン等のパターンをも歪める力を有するため、このリンス液の表面張力の問題は重要となっている。

20 このような問題は、半導体装置の製造工程に限らずマイクロマシンとよばれる微小な可動素子の形成においても生じる。例えば、図3に示すマイクロマシンは、基板1とこの上部に形成した構造体2との間に中空部aを備えており、構造体2と基板1との間隔tが変化自在な可動素子として構成されている。このような構成のマイクロマシンは、基板1上にここでの図示を省略した犠牲層をパターン形成し、さらにこの上部に構造体2をパターン形成した後、基板1と構造体2とに対して犠牲層を
25 選択的にエッチング除去することによって形成される。

このため、上述した半導体装置の製造工程と同様に、エッチング終了

後には、構造体 2 のパターン間に残された微小な異物（エッチング残渣）を除去することを目的として、基板表面に対して薬液を用いた洗浄、リンス洗浄（水洗）、乾燥を行うことが好ましい。しかしながら、犠牲層を選択的にエッチング除去することで中空部 a を形成した後の洗浄に、

5 通常の半導体製造工程に用いられるような、湿式洗浄および乾燥処理を行うと、基板 1 との間に中空部 a を備えて設けられている構造体 2 が、上述した吸引力によって基板 1 に固着されたり、破壊されたりする問題があった。

このため、マイクロマシンの製造工程においては、このような中空部

10 a を形成するためのエッチングを行った後には、洗浄工程を行わずに次の工程へ送るしかなかった。しかしこれでは、エッチング残渣による歩留まり低下、信頼性低下、素子（可動素子）の特性の劣化が起きてしまう。

以上述べた問題を解決するためには、表面張力の小さな流体を用いて

15 洗浄、乾燥処理を行えば良いと考えられる。例えば、水の表面張力は約 72 dyn/cm であるが、メタノールの表面張力は約 23 dyn/cm になり、水からの乾燥よりも、水をメタノールに置換して乾燥した方が、上述したパターン間や空間部に生じる吸引力が弱められ、パターン（構造物）の破壊が抑えられることになる。しかし、メタノールを乾燥

20 液に用いた場合であっても、液体状ノメタノールがある程度の表面張力を持つため、上述した破壊を完全に防止することは困難である。

そこで、上述したような高アスペクト比のパターンが形成された基板や、中空部を有する微細な構造体が形成された基板等の表面を洗浄する表面処理において、超臨界流体を用いる方法が提案されている。超臨界

25 流体とは、臨界温度および臨界圧力とよばれるそれぞれの物質に固有の値以上の温度と圧力のもとで各物質がとる相の一つであり、この状態で

は、他の液体や固体に対する溶解力は該物質の液体状態とほぼ同等であるにもかかわらず、その粘度が著しく小さく拡散係数が極めて大きいという特異な性質を有しており、気体の状態を持った液体と言える。

このような超臨界流体を用いた表面処理は、例えば次のように行われる。まず、パターンエッチングが終了した状態において、エッチング液から直接、さらには洗浄液を経由した後、または洗浄液をリンス液で置換した後、またはリンス液を更に別の液体で置換した後に、処理表面がこれらの液中に保持されている状態で、これらの液を超臨界流体となり得る物質（以下、超臨界物質と記す）の液体で置換する。次いで、処理表面および液体が保持された系内の圧力および温度を調整することで、この液体を直接気体にすることなく超臨界流体とし、さらにその後に気体状態に移行させる。これにより、エッチングによって形成された処理表面のパターンを、気液界面に晒すことなく乾燥させ、リンス液の表面張力によるパターン倒れや中空部の破壊を防止している。（特開 2 0 0 0 - 9 1 1 8 0 および特開平 9 - 1 3 9 3 7 4 参照）。

以上のような表面処理に用いられる超臨界物質としては、二酸化炭素、窒素、アンモニア、水、アルコール類、低分子量の脂肪族飽和炭化水素類、ベンゼン、ジエチルエーテルなど超臨界流体となることが確認されている多くの物質を利用することができる。これらの中で超臨界温度が 3 1 . 3 ℃ と室温に近い二酸化炭素は、取り扱いが容易であること及び試料が高温にならないですむという理由から、表面処理に好ましく用いられる物質の一つである。

ところが、このような超臨界流体を用いた表面処理方法には、次のような課題があった。すなわち、超臨界流体として一般的に用いられている二酸化炭素は、超臨界流体の状態において無極性有機溶剤のような性質である。このため、超臨界流体の二酸化炭素（以下、超臨界二酸化炭

素と記す)単体での溶解性能には選択性があり、低分子の有機物の除去、例えば露光前レジストの除去は可能であるが、エッチング残渣のような高分子化した有機物や無機化した混合化合物のような汚染物質の除去や酸化膜の除去に必ずしも効果があるとはいえない。

- 5 このため、超臨界二酸化炭素で乾燥を行う前に、溶解力や酸化分解力に優れた従来から実績のある、薬液による湿式洗浄を行う必要がある。

このような場合、気液界面の表面張力による破壊を防止するために、洗浄後に洗浄物を薬液からリンス液へ、常圧で気体にさらすことなく移載した後、リンス液を直接乾燥させることなく超臨界二酸化炭素に置換
10 する必要がある、工程が複雑となる(特開 2 0 0 1 - 1 6 5 5 6 8 参照)。

しかも、湿式洗浄に用いられる水などの洗浄液は、表面張力が大きい
ため、高アスペクト比のパターン溝部の底や、微細な中空部に洗浄液が浸透し難い。このため、洗浄液やリンス液などを、微細な空間に浸透させるべく攪拌すると、攪拌等による水圧によって、機械的に脆弱である
15 微細パターンや構造体が破壊されてしまう場合もある。

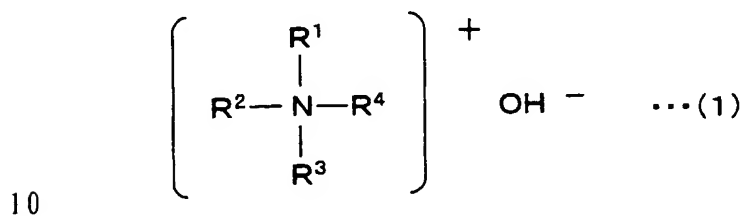
そこで本発明は、超臨界流体を用いた処理のみによって確実に構造体間の残渣物の除去が可能で、これにより工程数の削減を図ると共に構造体の破壊を確実に防止可能な表面処理方法、さらにはこの表面処理方法によって得られた半導体装置、この表面処理方法を行う半導体装置の製造方法、およびこの表面処理方法を行うための処理装置を提供することを目的とする。
20

発明の開示

このような目的を達成するための本発明は、構造体が形成された表面
25 を超臨界流体によって処理する表面処理方法である。ここで、構造体とは、支持固体基板に接合されている構造体の一部が該支持固体基板から

分離せられている微小な構造体であり、あるいは支持固体基板からの分離部がなくてもアスペクト比とよばれる構造体パターンの高さと幅の比率が大きい微小な構造体である。前者は上述したようなマイクロマシンとよばれる微小な駆動部品であり、後者は半導体装置の微細パターンやそのパターンを形成するためのフォトマスクである。本発明は、これらの微小構造体の洗浄および乾燥技術に関する。

そして本発明における第 1 の処理方法は、下記式 (1) に示すアンモニウム水酸化物を溶解助剤として超臨界流体に添加することを特徴としている。



ただし、式(1)中 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に、アルキル基、ヒドロキシ置換アルキル基、アリール基または水素を示す。アルキル基、ヒドロキシ置換アルキル基は、炭素数1~4が好ましい。このような炭素数であれば、溶媒中でイオン化して水酸基を解離し易いため、十分な洗浄(エッチング)効果を発揮することができる。

このようなアンモニウム水酸化物の具体例としては、アンモニア、ヒドロキシルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル（２－ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド、トリエチル（２－ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド、トリプロピル（２－ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド、トリメチル（１－ヒドロキシプロピル）アンモニウ

ムヒドロキシド等が例示される。これらの中で特に好ましいのはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、トリメチル (2-ヒドロキシエチル) アンモニウムヒドロキシド (コリンとも呼ばれる) である。

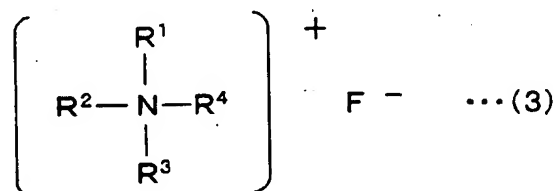
- 5 また、本発明の第2の処理方法は、下記式(2)に示すアルカノールアミンを溶解助剤として超臨界流体に添加することを特徴としている。



- ただし、式(2)中 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に、アルキル基、ヒドロキシ置換アルキル基、アリール基または水素を示す。アルキル基、ヒドロキシ置換アルキル基は、炭素数1~4が好ましい。このような炭素数
10 であれば、溶媒中でプロトン (水素イオン) を受けとって水酸イオンを作り易く、水酸イオンによる十分な洗浄 (エッチング) 効果を発揮することができる。

- このようなアルカノールアミンの具体例としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、第三ブチルジエタノールアミン、イソプロパノールアミン、2-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、イソブタノールアミン、2-アミノ-2-エトキシ-プロパノール、及びジグリコールアミンとしても知られている2-(2-アミノエトキシ)エタノールがある。
15

- 20 そして、本発明の第3の処理方法は、下記式(3)に示すフッ化アミンを溶解助剤として超臨界流体に添加することを特徴としている。



ただし、式（３）中 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に、アルキル基、ヒドロキシ置換アルキル基、アリール基または水素を示す。アルキル基、ヒドロキシ置換アルキル基は、炭素数 1 ～ 4 が好ましい。このような炭素数であれば、溶媒中でイオン化してフッ素イオンを解離し易いため、十分な洗淨（エッチング）効果を発揮することができる。

このようなフッ化アミンの具体例としては、フッ化アンモニウム、酸性フッ化アンモニウム、メチルアミンフッ化水素塩、エチルアミンフッ化水素塩、プロピルアミンフッ化水素塩、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム等が挙げられる。これらのフッ素化合物の中で好ましくは、フッ化アンモニウム、フッ化テトラメチルアンモニウムであり、より好ましくはフッ化アンモニウムである。

さらに、本発明の第 4 の処理方法は、フッ化水素酸を溶解助剤として超臨界流体に添加することを特徴としている。ここでは、0.1 ～ 1 mol/L の濃度のフッ化水素酸を用いることが好ましい。

このような第 1 ～ 第 4 の処理方法では、浸透性に優れた超臨界流体にアンモニウム水酸化物、アルカノールアミン、フッ化アミン、フッ化水素酸等の溶解助剤を添加することにより、基板表面の微細な構造体の隙間に超臨界流体と共にこれらの溶解助剤が供給される。これらの溶解助剤は、エッチング後のレジストや高分子化したエッチング残渣物（以下、単に残渣物と記す）を溶解除去（エッチング）する洗淨能力を持っている。このため、エッチングによって構造体を形成した後の基板表面に対しての、超臨界流体による洗淨能力の向上が図られる。しかも、超臨界流体は気体より密度が高いため、除去された残渣物は、薬液および超臨界流体と共に構造体間から容易に取り去られて洗い流される。したがって、湿式洗淨を行うことなく、微細な構造体の隙間の残渣物を確実に除去することができる。特に、溶解助剤としてフッ化水素酸を添加した場

合には、酸化物に対する除去効果も得ることができる。尚、上述した第1～第4の処理方法に示す溶解助剤は、超臨界流体に対して複数種類を添加しても良い。

5 以上の第1～第4の処理方法では、超臨界流体として、常温付近で超臨界流体となる二酸化炭素が好ましく用いられる。ただし、本発明は、二酸化炭素からなる超臨界流体を用いる場合の他にも、無極性である超臨界流体を用いる場合に適用することができる。このような超臨界流体としては、トルエン、低分子量の脂肪族飽和炭化水素、ベンゼンなどがある。

10 また、第1～第4の処理方法においては、超臨界流体に上述した溶解助剤と共に、さらに界面活性物質を添加しても良い。

超臨界流体に添加する界面活性物質の具体例としては、炭素数12～20の飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸などの塩であり、具体的には、ラウリン酸塩、ミリスチン酸塩、パルチミン酸塩、ステアリン酸塩、オレイン酸塩、リノール酸塩、リノレイン酸塩がある。また、ドデシルベンゼン
15 スルホン酸塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ノニルフェノールポリオキシエチレンエーテルなど芳香族塩やホスホン酸塩がある。

また、この他にも、親水基と疎水基の両方を有する極性溶剤も相溶剤（界面活性物質）として用いることができる。具体的には、メタノール、
20 エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、グリセリン等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン等のケトン類、N-メチルピロリジンなどの脂環式アミン、γ-ブチロラクトン等のラクトン類、乳酸メチル、乳酸エチル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、
25 エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノ

エチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、スルホラン等のスルホン類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。これらの中で、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、N-メチルピロリジン、ジメチルスルホキシド等が特に好適に使用される。

このような極性溶剤を用いた場合、この極性溶媒のイオン化によって、さらに洗浄（エッチング）効果を高めることができる。

10 以上のような界面活性物質は、1種類若しくはそれ以上の混合物として用いられる。

以上のような界面活性物質を、上述した溶解助剤と共に超臨界流体中に添加することで、図1に示すように、超臨界流体4内において、親水性が強く混合し難い溶解助剤5を界面活性物質6の親水基6aが取り囲み、親油基（疎水基）6bを外側に向けて逆ミセルを作るため、二酸化炭素からなる超臨界流体のような無極性な超臨界流体4に対する溶解助剤5の相溶性が高められる。

図面の簡単な説明

20 図1は、本発明の表面処理に用いる超臨界流体の一例を説明する図である。

図2は、本発明の表面処理に用いる処理装置の一例を示す構成図である。

図3は、本発明の表面処理が適用されるマイクロマシンの一例を示す鳥瞰図である。

図4A～図4Eは、本発明の表面処理が適用されるマイクロマシンの

製造を示す断面工程図である。

図 5 は、本発明の表面処理の手順を示すフローチャートである。

図 6 A ～ 図 6 C は、本発明の表面処理が適用される半導体装置の製造を示す断面工程図である。

5 図 7 A と 図 7 B は、本発明の表面処理が適用される露光マスクを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の表面処理方法の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。尚、表面処理方法の実施の形態を説明するのに先立ち、この表面処理に用いる処理装置の構成を説明する。

図 2 は、本発明の表面処理方法に用いられる処理装置の一例を示すパッチ式の処理装置の構成図である。この図に示す処理装置 10 は、処理対象となる基板 1 を収納する処理室 11 を備えている。この処理室 11
15 には、複数の基板 1 を保持したカセット S が収納されると共に、このカセット S の搬入出が自在な開口部 12 が設けられている。そして、開口部 12 には、処理室 11 内を密閉する蓋 13 が設けられており、処理室 11 と蓋 13 とは、締め付け具 14 によって密着固定され、また処理室 11 と蓋 13 との間にはリングからなるシール部材 15 が挟持され、
20 処理室 11 内が気密にすることが可能な構成となっている。

さらに、処理室 11 には、例えば蓋 13 部分に、流体供給口 17 が設けられ、この流体供給口 17 には供給管 18 を介して流体供給源 19 が接続されている。この流体供給源 19 からは、超臨界流体となる物質（超臨界物質）が、例えば気体状態で供給される。また、供給管 18 には、
25 流体供給源 19 から供給された超臨界物質を所定の圧力及び所定の温度に制御する圧力・温度制御手段 20 が設けられている。これにより、所

定の圧力及び所定の温度に制御された超臨界物質が処理室 11 内に導入可能となっている。

そして、供給管 18 の圧力・温度制御手段 20 よりも処理室 11 側には、流量調整弁 21 を介して薬剤供給源 22 が接続されている。これにより、流体供給源 19 から供給される超臨界物質に対して所定の割合で、
5 流体（溶解助剤や界面活性物質）を添加し、超臨界物質と共にこれらの流体が供給口から処理室 11 に供給されるように構成されている。

さらに、処理室 11 には、例えば蓋 13 部分に、流体排出口 23 が設けられている。この流体排出口 23 に接続された配管 24 には、処理室
10 11 内の流体を排出量するための排圧弁 25 が設けられている。この排圧弁 25 は、処理室 11 の内部圧力が一定圧力以上になると開き、処理室 11 内に導入された処理流体を排出させる機能を有する。この排圧弁 25 によって、処理室 11 内の圧力を一定に保つことができる。

また排圧弁 25 の下流側には、排出液分離装置 26 が接続されている。
15 この排出液分離装置 26 は、排圧弁 25 の下流に排出された流体が大気圧に戻ることににより、液体として分離される媒質（例えば、溶解助剤や界面活性物質）が排出液として回収され、一方、気体として排気されるもの（例えば、超臨界物質）が排気ガスとして回収される。その排気ガスは、図示していないが、気体回収部により回収される。回収された排
20 出液や排気ガスを利用できる状態にして、再利用することもできる。

そして、処理室 11 の側壁 11 S には、処理室 11 内に導入された超臨界物質を加熱し、且つ、一定の温度に保持する加熱手段 27 が備えられている。加熱手段 27 は、電熱線のような加熱媒体から構成することができる。加熱媒体を電熱線で構成した場合、電熱線に電力を供給する
25 電源（図示せず）を例えば処理室 11 の外部に設け、電熱線に供給する電力を制御することによって、加熱手段 27 の温度を所定の温度に制御

する温度制御装置 28 を備えていることが望ましい。尚、以上においては、バッチ式の処理装置を説明したが、枚葉式の処理装置であっても良く、スループットが低下するが、これより処理室の容積を小さくできる。いずれにしても、これらの処理装置を用いた表面処理は、次に説明
5 するような同様のプロセスフローとなる。

次に、以上の処理装置を用いる表面処理方法を、マイクロマシンの製造工程に適用した実施の形態を図面に基づいて説明する。本発明の実施の形態で最終的に得る構造は、従来の技術において図 3 の鳥瞰図を用いて説明したと同様の、基板 1 との間に中空部 a を備えた構造体 2 を有す
10 るマイクロマシンであり、このような構造のマイクロマシンを製造する場合を、図 4 A ~ 図 4 E に基づいて説明する。尚、図 4 A ~ 図 4 E は、図 3 における A - A' 方向の断面および B - B' 方向の断面に対応している。

まず、図 4 A に示すように、基板 1 上に犠牲層（第 1 の層）101 を
15 所定の形状（例えばライン状）にパターン形成する。犠牲層 101 は、基板 1 及び、次の工程で犠牲層 101 上に形成される構造層に対して選択エッチングが可能な材質であれば何でもよく、例えば基板 1 として Si 基板を用いる場合には SiO_2 や PSG（リンドーパガラス）等が、基板 1 として SiO_2 基板を用いる場合には多結晶 Si が用いられる。

20 次に、構造体を形成する構造層として、第 2 の層 102 および第 3 の層 103 を基板 1 上の全面に形成する。第 3 の層 103 は、金属材料を用い、第 2 の層 102 上に積層形成する。これらの第 2 の層 102 および第 3 の層 103 は、犠牲層 101 を選択エッチング可能であれば何でもよく、構造体の目的により、金属膜、酸化物膜、半導体膜等が用いら
25 れているが、減圧 CVD 法を用いて形成された SiN 層や Poly-Si 層がその機械的特性の良好さとプロセスの容易さから一般によく用いられる。

そして、このように形成された第3の層103上に、レジストパターン105を形成する。

その後、図4Bに示すように、レジストパターン105をマスクを用いて第3層102、第2層102および犠牲層101をパターンエッチングする。ここでは、まず、第2層102および第3層103からなる構造体層がライン状の犠牲層101を横切り、構造体層の両端部分、つまり固定部となるべき部分を基板1上に直接形成し、残り大部分、つまり可動部となるべき部分は犠牲層101上に重なるようにして、梁形状に形成する。その後、犠牲層101をエッチングする。

10 このエッチング工程においては、エッチングガスとレジストパターン105と第2の層102および第3の層103の材料が反応し、その反応生成物がエッチング表面に残渣物Aとして付着する。

そこで、レジストパターン105を除去した後、図4Cに示すように、残渣物Aを除去するために基板1の湿式洗浄を行う。これにより、残渣物Aのほとんどが除去されるが、エッチング間隔の狭い隙間部分やその底部には洗浄液が十分に供給されず、これらの部分に残渣物Aが残留する。

そして、以上の湿式洗浄の後、図4Dのように、基板1、第2の層102および第3の層103に対して、犠牲層101を選択的にエッチング除去する。この際、エッチングガスは、構造体2の隙間から犠牲層101に到達するため、第2の層102および第3の層103からなる構造体層の下方の犠牲層101もエッチング除去可能である。これにより、基板1との間に空間部aを備えた構造体2が形成され、この構造体2が基板1に対してその間隔を自在に変動可動となる。このように、基板1との間に中空部aを備えた梁形状の構造体2は、センサーや振動子、微小バネ、光学素子等によく用いられている。

ところで、以上の工程終了後には、中空部 a を有する構造体 2 が形成された基板 1 上に、図 4 C の工程で除去しきれずに残留していた残渣物 A が、そのままの除去されずに残るか、さらにドライエッチングやイオン注入により変質して除去され難い状態となって残留している。また、

5 基板 1 上には、図 4 D のエッチングの際に、新たに生じた残渣物 A も付着している。

そこで、図 4 E に示すように、中空部 a を有する構造体 2 が形成された基板 1 の表面を、超臨界流体を用いて洗浄処理する。この際、図 2 を用いて説明した構成の処理装置 10 を用い、図 5 のフローチャートに示す手順で基板 1 の表面処理を行う。（以下、図 2 および図 5 参照）

10

まず、第 1 ステップ S T 1 に示すように、処理室 11 の開口部 12 から洗浄処理（あるいは乾燥処理）を行うべき複数の基板 1 が収納されたカセット S を処理室 11 内に収納し、蓋 13 を閉めて処理室 11 を密閉状態とする。

15 次に、第 2 ステップ S T 2 に示すように、加熱手段 27 および温度制御装置 28 によって、処理室 11 内の温度を超臨界物質の臨界温度以上に加熱しておく。

この状態で、次の第 3 ステップ S T 3 では、圧力・温度制御手段 20 の調節により、流体供給源 19 から所定の超臨界物質を処理室 11 内に導入する。この際、流体供給源 19 からは、気体状態の超臨界物質が供給されるが、この超臨界物質が処理室 11 内において液体となることのないように、つまり超臨界物質が気体から直接超臨界流体となるように、処理室 11 に導入される超臨界物質の圧力・温度制御手段 20 を調節すると共に、加熱手段 27 および温度制御装置 28 によって処理室 11 内の圧力を調整しておくことが重要である。これにより、構造体が形成された基板表面を気液界面に晒すことなく、処理室 11 内を超臨界流体で

20

25

満たすことができる。

このため、例えば、流体供給源 19 から気体状態で供給された超臨界物質（例えば二酸化炭素）を、圧力・温度制御手段 20 の調節により臨界温度以上に加熱した状態で、初期状態において常圧に保たれた処理室 11 内に導入する。この際、第 2 ステップ S T 2 で設定したように、加熱手段 27 および温度制御装置 28 によって、処理室 11 内の温度を超臨界物質の臨界温度以上に加熱しておく。

以上のように、加熱手段 27 および温度制御装置 28 によって処理室 11 内の温度を調整した状態で、処理室 11 内への超臨界物質の供給を続けることで、処理室 11 内の圧力が超臨界物質の臨界圧力以上に上昇すると、超臨界物質が超臨界流体となる。例えば、超臨界物質として二酸化炭素を用いた場合には、二酸化炭素の臨界圧力 7.38 MPa 以上に加圧し、かつ二酸化炭素の臨界温度 31.1℃ 以上に加熱されることにより、二酸化炭素が超臨界流体となる。

また、次の第 4 ステップ S T 4 では、このようにして処理室 11 内に供給される超臨界物質に対して、供給弁 21 の調整により、薬剤供給源 22 から溶解助剤、さらには界面活性物質を供給し添加する。

ここで添加される溶解助剤は、課題を解決するための手段で具体例を示したアンモニウム水酸化物、アルカノールアミン、フッ化アミンまたはフッ化水素酸等であることとする。これらの具体例で示した溶解助剤は、単独で、または複数を組み合わせて超臨界物質に対して添加されることとする。ただし、超臨界物質に対する溶解助剤の添加量の総和は、超臨界物質が二酸化炭素である場合、40℃、8 MPa の超臨界物質（超臨界流体）中 0.1～2 mol%、好ましくは 0.1～1 mol% の濃度範囲であることとする。溶解助剤の濃度が、この濃度範囲よりも低い場合には高分子化したエッチングの残渣物を除去しきれず、この濃度範

囲よりも高い場合には金属素材への腐食が抑えきれなくなる。

また、これらの溶解助剤は、一般に、超臨界物質（例えば二酸化炭素）より臨界温度および臨界圧力が高い。このような場合、超臨界物質と溶解助剤との混合流体の臨界温度および臨界圧力は、超臨界物質単独での
5 臨界温度および臨界圧力は高くなる。このため、溶解助剤が超臨界物質に良く溶解するように、処理室 11 内の温度、圧力を、例えば 40℃、10 MPa 以上に、高く保持することが望ましい。

さらに、ここで添加する界面活性物質は、上記発明の開示において示した物質であることとする。ただし、超臨界物質に対する界面活性物質
10 の添加量の総和は、超臨界流体が二酸化炭素からなる場合には、40℃、8 MPa の超臨界流体中 1～10 mol%、好ましくは 1～5 mol% の濃度範囲で用いられる。界面活性物質濃度がこの濃度範囲よりも低い場合には溶解助剤が超臨界流体に溶解しきれず、この濃度範囲よりも高い場合には界面活性物質が相分離を起こす。したがって、界面活性物質
15 の濃度がこの濃度範囲外の場合には、洗浄効果が低く堆積ポリマーの除去が不完全となる。

以上により、界面活性物質によって相溶性を高めた状態で溶解助剤が添加された超臨界流体が、処理室 11 内に供給されることになる。そして、このような超臨界流体の供給を続けることにより、超臨界流体によ
20 って処理室 11 の内部が満たされ、さらに処理室 11 の内部圧力が一定圧力以上になると排圧弁 25 が開き、処理室 11 内が所定の圧力に維持される。そして、処理室 11 内のガスが超臨界流体によって完全に置換される。

このように、処理室 11 内が超臨界流体によって完全に置換された状態
25 で、所定の温度、時間だけ基板 1 を処理し、基板 1 の表面の残渣物または微粒子の除去を行う。基板 1 の表面上から除去されたこれらの異物

は、超臨界流体と共に流体排出口 2 3 から処理室 1 1 の外に排出される。

以上の処理が終了し、残渣物や微粒子などの異物が基板 1 表面から除去された後、第 5 ステップ S T 5 では、薬剤供給源 2 2 からの溶解助剤や界面活性物質の供給を停止し、処理室 1 1 内に超臨界物質（例えば二酸化炭素）のみを供給する。そして、溶解助剤（および界面活性物質）が添加された超臨界流体を、溶解助剤などが添加されていない超臨界流体で置換する。これにより、基板 1 表面のリンス処理が行われる。

その後、第 6 ステップ S T 6 では、流体供給源 1 9 からの超臨界物質の供給を停止し、処理室 1 1 内の超臨界物質を流体排出口 2 3 から排出して処理室 1 1 内の温度および圧力を降下させ、処理室 1 1 内における超臨界物質を気体状態にする。これにより、処理室 1 1 内を、気体の超臨界物質（二酸化炭素）で満たし、内部に収納された基板 1 の乾燥（すなわち超臨界乾燥）を行う。

この超臨界乾燥では、処理室 1 1 内において超臨界流体の状態にある超臨界物質が液体状態になることのないように、すなわち超臨界流体から直接気体となるように処理室 1 1 内の温度および圧力を降下させることが重要である。これにより、構造体が形成された基板表面を気液界面に晒すことなく、処理室 1 1 内を気体で満たすことができる。

このため、例えば、超臨界物質として二酸化炭素を用いた場合には、処理室 1 1 内を 3 1 . 1 ° C 以上、7 . 3 8 M P a 以上にして内部の二酸化炭素を超臨界流体に維持した状態から、処理室 1 1 内の温度を 3 1 . 1 ° C 以上に保持しつつ、圧力を大気圧まで減圧し、二酸化炭素を超臨界流体から気体状態にする。その後、処理室 1 1 内の温度を 3 1 . 1 ° C 以上から室温（例えば、2 0 ° C）まで下げる。これによって、処理室 1 1 内の二酸化炭素は、超臨界流体から、液体となることなく直接気体となり、処理室 1 1 内が乾燥状態になる。尚、超臨界流体として、二酸化炭

素以外の超臨界物質を用いる場合には、使用する物質に適した圧力、温度にて洗浄、乾燥を行えばよい。

以上の処理において、流体排出口 23 から排出された処理室 11 内の流体は、排出液分離装置 26 を経由して系外に排出される。この際、排出される流体が、大気圧に戻ることににより、液体として分離される媒質（例えば、溶解助剤や界面活性物質）が排出液として回収される。一方、気体として排気されるもの（例えば、超臨界物質としての二酸化炭素）は排気ガスとして回収される。回収された排出液や排気ガスは、利用できる状態にして再利用することもできる。

10 以上説明したように、超臨界流体を用いた表面処理を行うことで、図 4E に示したように、中空部 a を有する構造体 2 が形成された基板 1 の表面の残渣物が除去される。

このような表面処理方法によれば、浸透性に優れた超臨界流体にアンモニウム水酸化物、アルカノールアミン、フッ化アミン、またはフッ化水素酸等の溶解助剤を添加することにより、基板上の微細な構造体の隙間に超臨界流体と共にこれらの溶解助剤が供給される。これらの溶解助剤は、エッチング後のレジストやポリマー化したエッチング残渣物（以下、単に残渣物と記す）を溶解除去する洗浄能力を持っている。このため、エッチングによって構造体を形成した後の基板表面に対しての、超臨界流体による洗浄能力の向上が図られる。しかも、超臨界流体は気体より密度が高いため、除去された残渣物は、薬液および超臨界流体と共に構造体間から容易に取り去られて洗い流される。したがって、湿式洗浄を行うことなく、確実に微細な構造体の隙間の残渣物を除去することができる。

25 また、液体を用いることなく、超臨界流体を用いた処理のみを行うため、構造体が形成された基板表面が気液界面を通過しないように処理室

1 1 内の温度および圧力を調整して処理を行うようにすることで、構造体 2 が気液界面の表面張力によって破壊されることを防止できる。したがって、マイクロマシン製造の歩留まりの向上を図ることができる。

また、液体を用いることなく、超臨界流体を用いた処理のみを行うため、超臨界物質の温度と圧力とを調整するだけで、上述のように構造体が形成された基板表面が気液界面を通過しないようにできる。したがって、湿式処理後に超臨界乾燥を行う方法と比較して、表面処理の工程数を削減することが可能である。

10 以上においては、マイクロマシンとよばれる微小な可動素子の製造工程に本発明を適用した実施の形態を説明した。しかし、本発明は、このようなマイクロマシンの製造工程における表面処理への適用に限定されることはなく、微小な構造体が形成された表面の洗浄処理に広く適用可能であり、同様の効果を得ることができる。

例えば、半導体装置における大規模集積回路の形成において、高アスペクト比のパターン（電極、配線パターンやレジストパターンを含む）を形成した後の表面処理、これらのパターンを形成するための電子線リソグラフィーやX線リソグラフィー用のマスクの形成において高アスペクト比のパターンを形成した後の表面処理にも同様に適用可能である。

20 このような高アスペクト比のパターン形成を行う例として、図 6 A ～ 図 6 C には、半導体装置の製造工程において電極を形成する場合の断面工程図を示した。以下に、高アスペクト比の電極（構造体）を基板 1 上に形成する場合に、本発明の表面処理を適用した実施の形態を説明する。

25 先ず、図 6 A に示すように、単結晶 Si からなる基板 1 上に第 1 の層 2 0 1 として薄い絶縁膜を形成した後、第 2 の層 2 0 2、第 3 の層 2 0 3、第 4 の層 2 0 4 を積層する。ここで特に、第 3 の層 2 0 3 は金属材料である。次いで、第 4 の層 2 0 4 上に、レジストパターン 2 0 5 を形

成する。

その後、図 6 B に示すように、レジストパターン 205 をマスクに用いて第 4 の層 204、第 3 の層 203、および第 2 の層 202 を順次ドライエッチングする。これにより、基板 1 上に、高アスペクト比で微細な電極 2' を形成する。このドライエッチング終了後には、第 2 の層 202 と第 3 の層 203 の側壁にエッチング残渣 A が形成される。

そこで、図 6 C に示すように、電極 2' が形成された基板 1 の表面を洗浄するための表面処理を行う。この表面処理は、先のマイクロマシンの製造において図 5 を参照しつつ図 2 および図 4 E を用いて説明したと同様に、超臨界流体に溶解助剤（さらには界面活性物質）を添加した方法によって行う。

これにより、高アスペクト比の電極 2' を倒壊させることなく、電極 2' 間におけるエッチング残渣 A や他の異物を除去することができる。

また以上の他、高アスペクト比のパターン形成を行う例として示した電子線リソグラフィーや X 線リソグラフィー用の露光マスクには、例えば、図 7 A と図 7 B に示すような L E E P L (Low Energy E-beam Proximity Projection Lithography) 用のステンシルマスクがある。図 7 A は露光マスク (ステンシルマスク) の断面図であり、図 7 B はこの露光マスクの要部斜視図である。

これらの図に示す露光マスク (ステンシルマスク) 300 は、支持枠 301 の一方の面に張設された薄膜 (メンブレン) 303 に、開口状のパターン 305 を設けてなり、露光光として用いられる電子線 e がパターン 305 を通過することによって成形される。このような露光マスク 300 においては、薄膜 303 表面の処理が極めて困難であったが、本発明の表面処理によれば、薄膜 303 としての基板に衝撃を加えることなく、パターン 305 内のエッチング残渣や他の異物を除去することが

できる。

また本発明は、以上説明したステンシルマスクの表面処理に限定されることはなく、例えば、薄膜(メンブレン)上に遮光パターンを形成してなるメンブレンマスク(露光マスク)に対しても、薄膜としての基板およびこの上部に設けられた高アスペクト比の遮光パターンに対して衝撃を加えることなく、エッチング残渣や他の異物を除去するような表面処理を行うことが可能になるのである。

さらに、電子線リソグラフィーには、上述したLEELの他にも、PREVAIL (Projection Exposure with Variable Axis Immersion Lenses) やSCALPEL (scattering with angular limitation in projection electron-beam lithography) などの種類があり、どの技術にとっても露光マスクの表面処理は現在の技術では困難となっており、本発明はこのような露光マスクの表面処理に適用可能であって、同様の効果を得ることができる。

尚、以上の実施形態においては、超臨界流体に溶解助剤や界面活性物質を添加する場合を説明したが、溶解助剤の他に、必要に応じて配線金属に応じた防食剤を添加することも効果的である。また、超臨界流体となる超臨界物質として、二酸化炭素以外の超臨界物質を用いる場合には、使用する物質に適した条件(温度、圧力、さらには溶解助剤や界面活性物質の添加量)を設定し処理を行うこととする。

産業上の利用可能性

本発明の表面処理方法によれば、超臨界流体に、エッチング残渣に対する溶解助剤を添加することで、超臨界流体を用いた処理のみによって、微小な構造体の隙間のエッチング残渣を確実に除去することが可能になる。このため、薬液を主体とした湿式洗浄とその後の乾燥処理を行う必

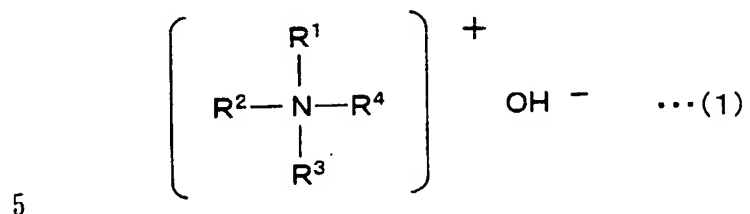
要がなく、同一チャンバーで洗浄および乾燥を行うことが可能になり、工程の増加および構造体の破壊を防止した表面処理（洗浄）を行うことが可能になる。

この結果、表面に微小な構造体を備えた半導体装置やマイクロマシンなどの品質の保持、歩留まり向上、さらには製造コストの削減を達成することが可能になる。

また本発明の処理装置によれば、上述した本発明の表面処理を行うことが可能になる。

請求の範囲

1. 下記式(1)に示すアンモニウム水酸化物を溶解助剤として超臨界流体に添加し、表面を前記超臨界流体によって処理することを特徴とする表面処理方法。



ただし、式(1)中 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に、アルキル基、ヒドロキシ置換アルキル基、アリール基、または水素を示す。

2. 前記表面には構造体が形成されていることを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

10 3. 前記構造体は、中空部を有する微細な構造体、マイクロマシン、または電極パターンであることを特徴とする請求項2記載の表面処理方法。

4. 前記表面は、リソグラフィー用の露光マスクの表面であることを特徴とする請求項2記載の表面処理方法。

15 5. 前記超臨界流体は、二酸化炭素であることを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

6. 前記超臨界流体に界面活性物質を添加することを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

20 7. 前記界面活性物質として、極性溶剤を用いることを特徴とする請求項6記載の表面処理方法。

8. 下記式(2)に示すアルカノールアミンを溶解助剤として超臨界流体に添加し、表面を前記超臨界流体によって処理することを特徴とする表面処理方法。



ただし、式(2)中 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に、アルキル基、ヒドロキシ置換アルキル基、アリール基または水素を示す。

9. 前記表面には、構造体が形成されていることを特徴とする請求項

5 8記載の表面処理方法。

10. 前記構造体は、中空部を有する微細な構造体、マイクロマシン、または電極パターンであることを特徴とする請求項9記載の表面処理方法。

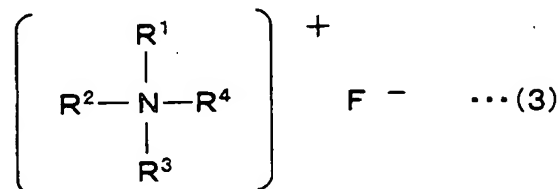
11. 前記表面は、リソグラフィー用の露光マスクの表面であることを特徴とする請求項9記載の表面処理方法。

12. 前記超臨界流体は、二酸化炭素であることを特徴とする請求項8記載の表面処理方法。

13. 前記超臨界流体に界面活性物質を添加することを特徴とする請求項8記載の表面処理方法。

15. 14. 前記界面活性物質として、極性剤を用いることを特徴とする請求項13記載の表面処理方法。

15. 下記式(3)に示すフッ化アミンを溶解助剤として超臨界流体に添加し、表面を前記超臨界流体によって処理することを特徴とする表面処理方法。

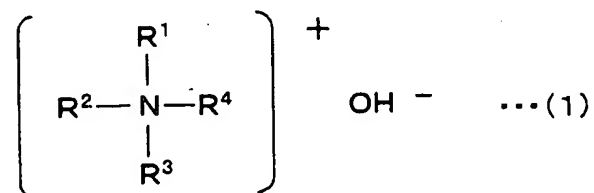


ただし、式(3)中 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に、アルキル基、ヒドロキシ置換アルキル基、アリール基または水素を示す。

16. 前記表面には、構造体が形成されていることを特徴とする請求項15記載の表面処理方法。
17. 前記構造体は、中空部を有する微細な構造体、マイクロマシン、または電極パターンであることを特徴とする請求項16記載の表面処理方法。
18. 前記表面は、リソグラフィー用の露光マスクの表面であることを特徴とする請求項16記載の表面処理方法。
19. 前記超臨界流体は、二酸化炭素であることを特徴とする請求項15記載の表面処理方法。
20. 前記超臨界流体に界面活性物質を添加することを特徴とする請求項16記載の表面処理方法。
21. 前記界面活性物質として、極性溶剤を用いることを特徴とする請求項20記載の表面処理方法。
22. フッ化水素酸を溶解助剤として超臨界流体に添加し、表面を前記超臨界流体によって処理することを特徴とする表面処理方法。
23. 構造体が形成された表面を前記超臨界流体によって処理することを特徴とする請求項22記載の表面処理方法。
24. 前記構造体は、中空部を有する微細な構造体、マイクロマシン、または電極パターンであることを特徴とする請求項23記載の表面処理方法。
25. 前記表面は、リソグラフィー用の露光マスクの表面であることを特徴とする請求項23記載の表面処理方法。
26. 前記超臨界流体は、二酸化炭素であることを特徴とする請求項22記載の表面処理方法。
27. 前記超臨界流体に界面活性物質を添加することを特徴とする請求項22記載の表面処理方法。

28. 前記界面活性物質として、極性溶剤を用いることを特徴とする請求項27記載の表面処理方法。

29. 下記式(1)に示すアンモニウム水酸化物を溶解助剤として超臨界流体に添加し、表面を前記超臨界流体によって処理することにより得られたことを特徴とする半導体装置。



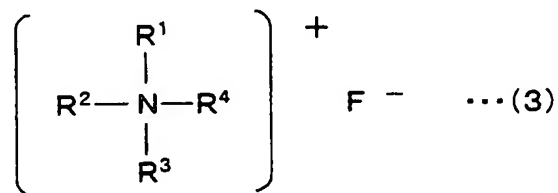
ただし、式(1)中 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に、アルキル基、ヒドロキシ置換アルキル基、アリール基、または水素を示す。

30. 下記式(2)に示すアルカノールアミンを溶解助剤として超臨界流体に添加し、表面を前記超臨界流体によって処理することにより得られたことを特徴とする半導体装置。



ただし、式(2)中 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に、アルキル基、ヒドロキシ置換アルキル基、アリール基または水素を示す。

31. 下記式(3)に示すフッ化アミンを溶解助剤として超臨界流体に添加し、表面を前記超臨界流体によって処理することにより得られたことを特徴とする半導体装置。

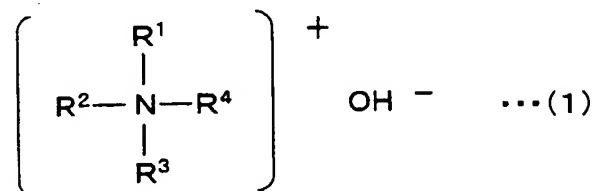


ただし、式(3)中 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に、アルキル基、ヒドロ

キシ置換アルキル基、アリール基または水素を示す。

32. フッ化水素酸を溶解助剤として超臨界流体に添加し、表面を前記超臨界流体によって処理することにより得られたことを特徴とする半導体装置。

- 5 33. 下記式(1)に示すアンモニウム水酸化物を溶解助剤として超臨界流体に添加し、表面を前記超臨界流体によって処理する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。



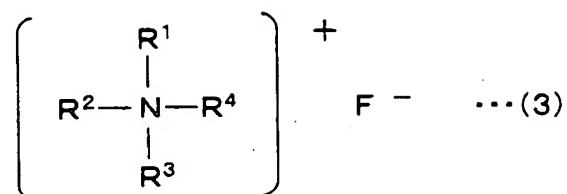
- ただし、式(1)中 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に、アルキル基、ヒドロキシ置換アルキル基、アリール基、または水素を示す。
- 10

34. 下記式(2)に示すアルカノールアミンを溶解助剤として超臨界流体に添加し、表面を前記超臨界流体によって処理する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。



- ただし、式(2)中 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に、アルキル基、ヒドロキシ置換アルキル基、アリール基または水素を示す。
- 15

35. 下記式(3)に示すフッ化アミンを溶解助剤として超臨界流体に添加し、表面を前記超臨界流体によって処理する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。



ただし、式(3)中 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に、アルキル基、ヒドロキシ置換アルキル基、アリール基または水素を示す。

36. フッ化水素酸を溶解助剤として超臨界流体に添加し、表面を前記超臨界流体によって処理する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。
37. 基板を収納する処理室と、
前記基板の搬入出が自在な開口部と、
前記開口部に設けられた前記処理室内を密閉する蓋と、
10 前記処理室と前記蓋との間に挟持され、前記処理室内を気密にするこ
とのできるシール部材と、
前記処理室に設けられた流体供給口と、
前記流体供給口に接続された超臨界流体となる物質が供給される流体
供給源とからなることを特徴とする処理装置。
- 15 38. 前記流体供給源は、前記超臨界流体となる物質が気体状態で供
給される供給源であることを特徴とする請求項37記載の処理装置。
39. 前記処理室内の前記超臨界流体となる物質を排出する排圧弁を
さらに備えたことを特徴とする請求項37記載の処理装置。
40. 前記排圧弁に接続された排出液分離装置をさらに備えたことを
20 特徴とする請求項39記載の処理装置。
41. 超臨界物質を加熱する加熱手段を前記処理室にさらに備えたこ
とを特徴とする請求項40記載の処理装置。

1/7

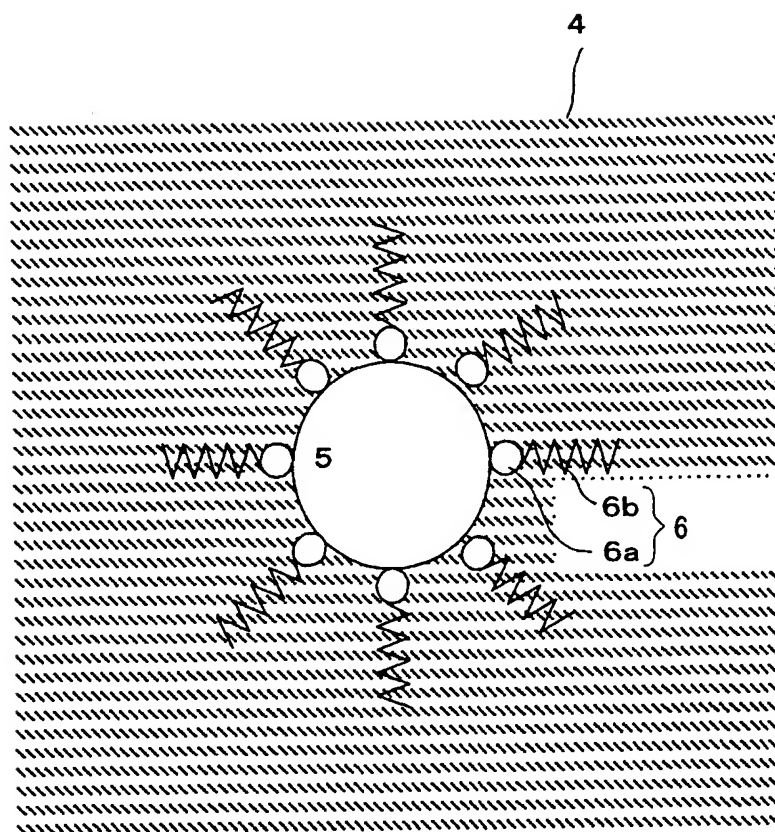


Fig.1

2/7

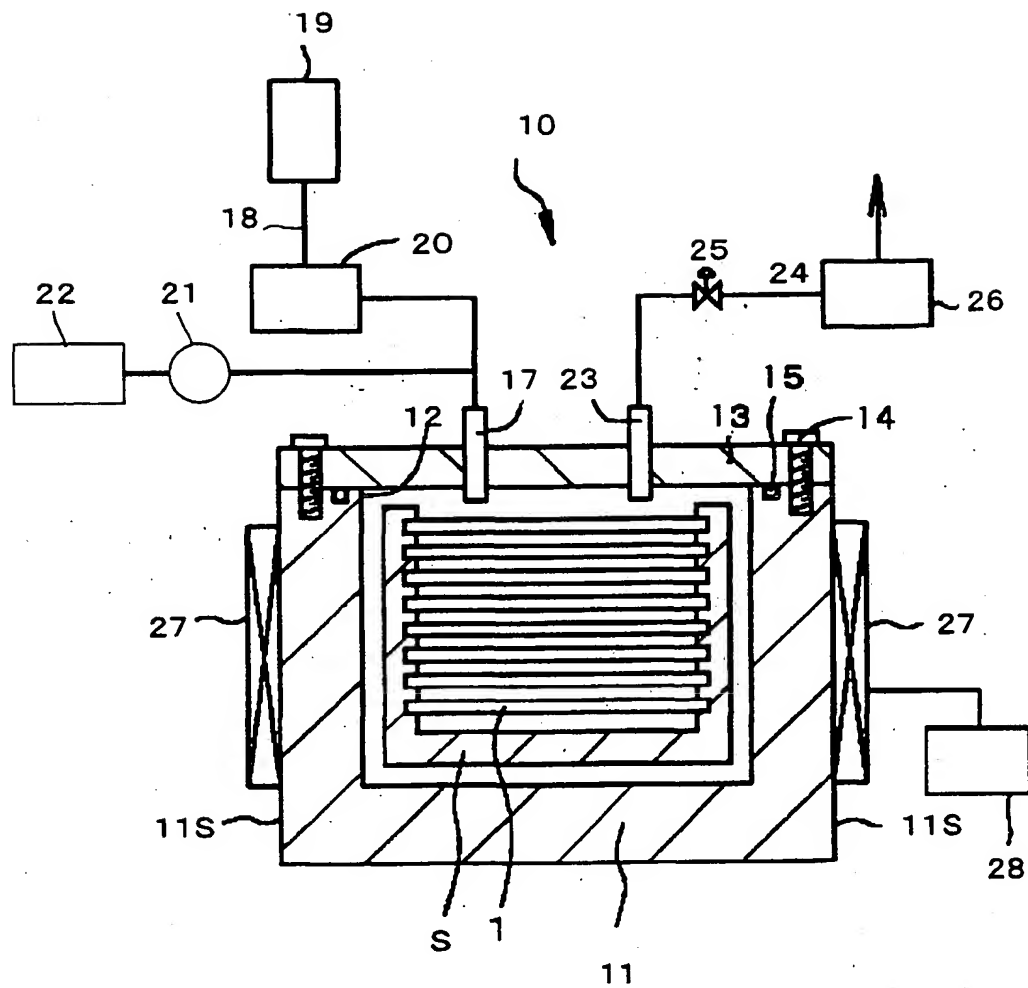


Fig.2

3/7

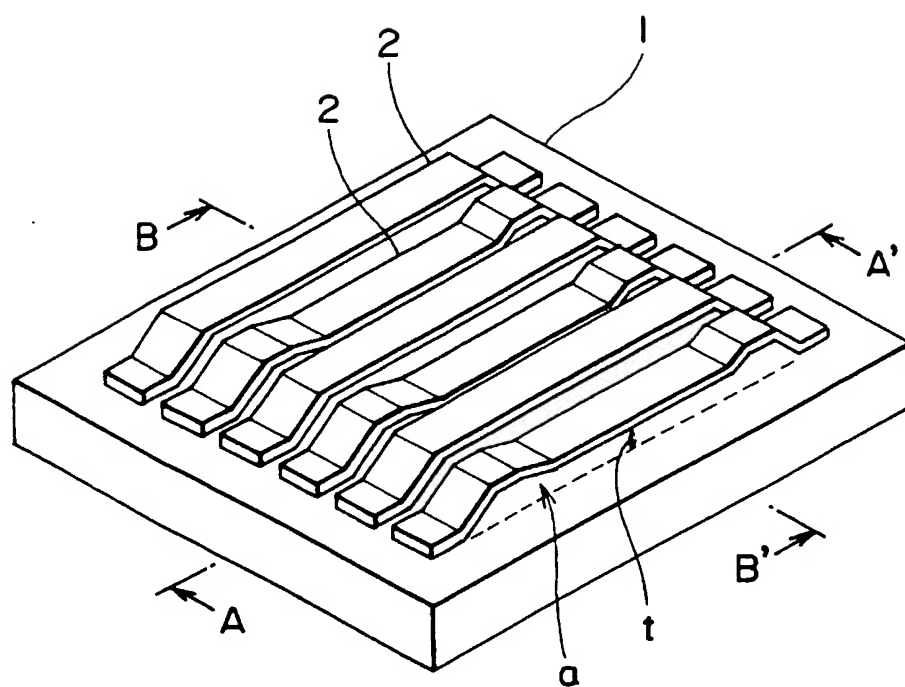


Fig.3

4/7

Fig.4A

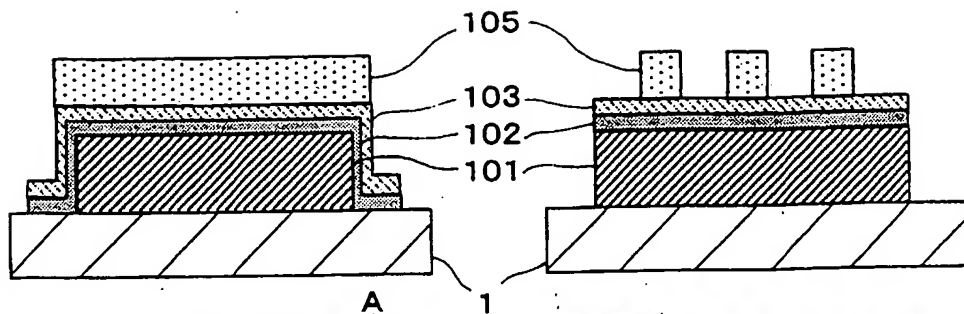


Fig.4B

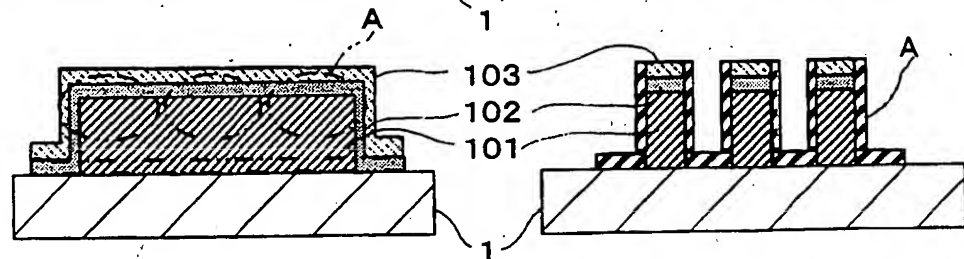


Fig.4C

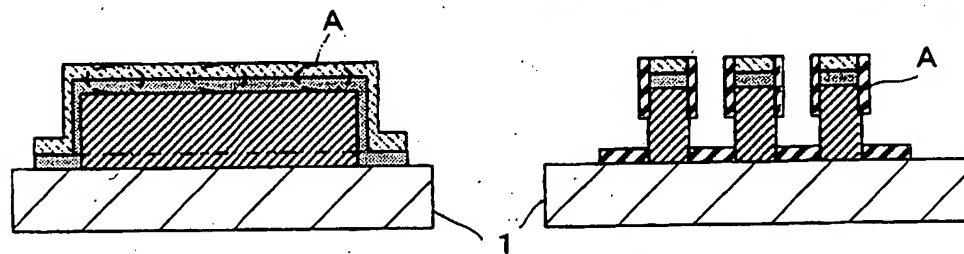


Fig.4D

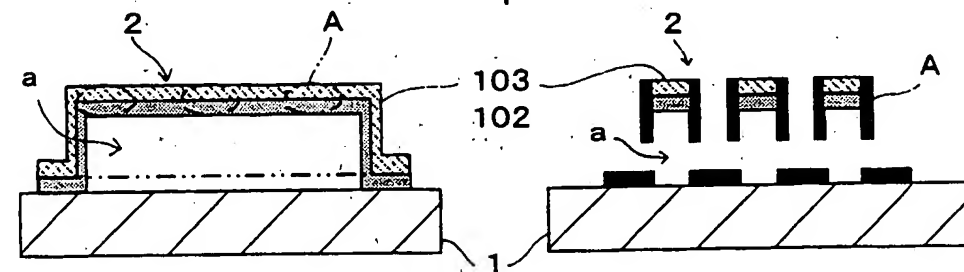
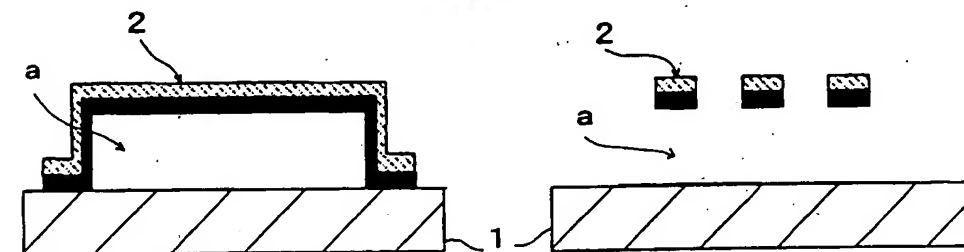


Fig.4E



A-A' 断面

B-B' 断面

5/7

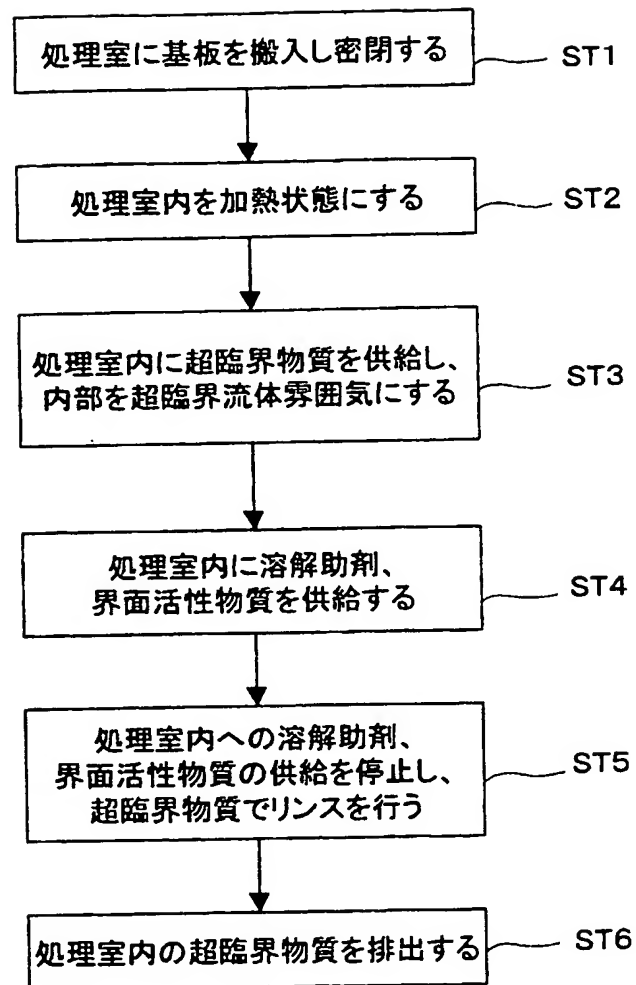


Fig.5

6/7

Fig.6A

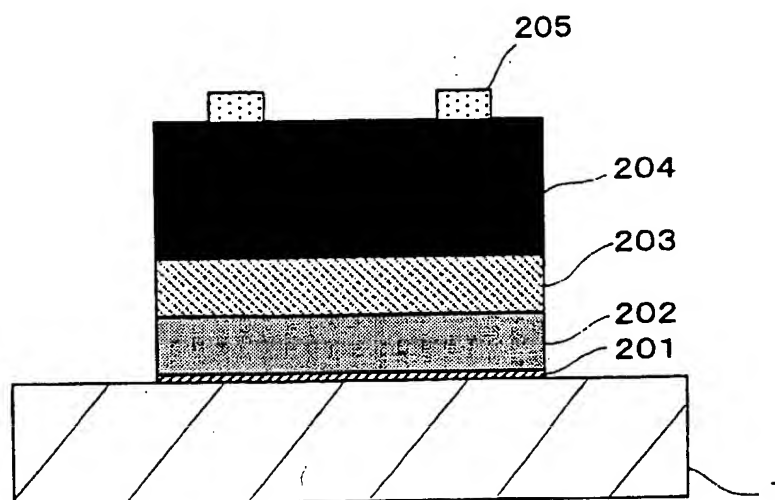


Fig.6B

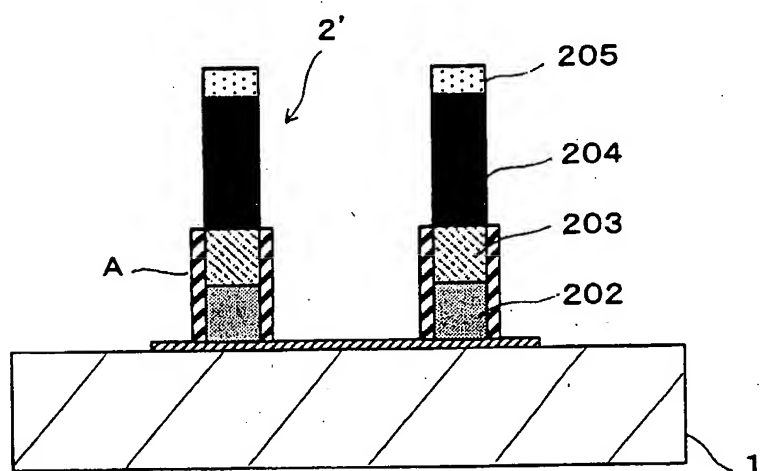
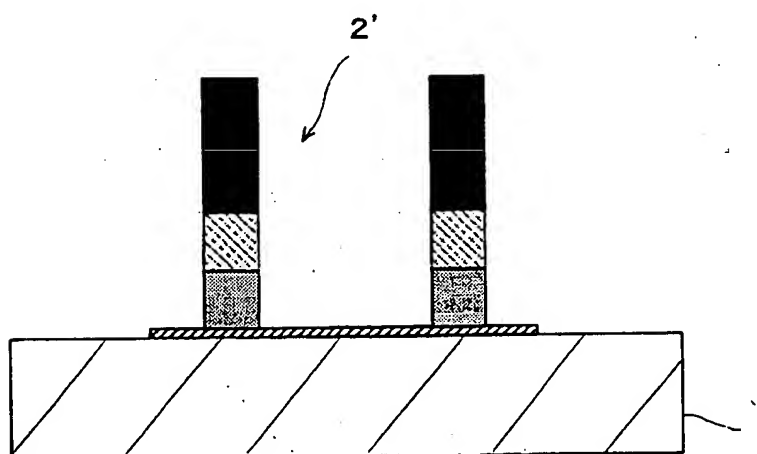


Fig.6C



7/7

Fig.7A

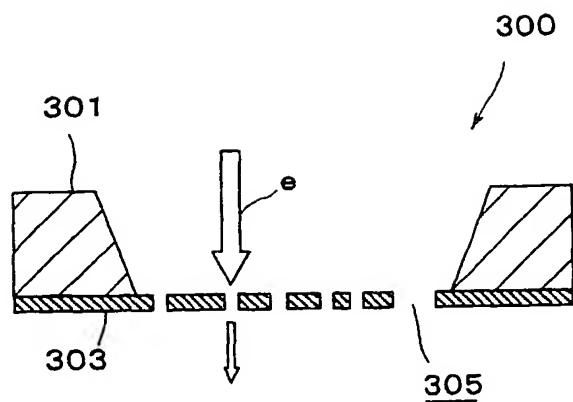
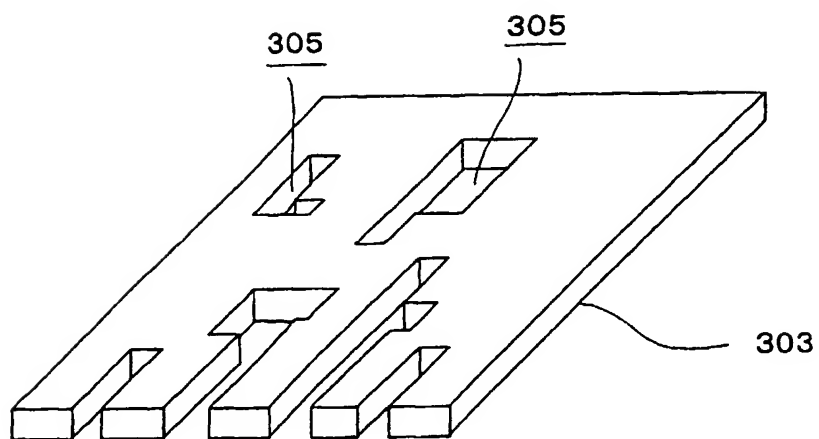


Fig.7B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/00938

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01L21/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X A | JP 10-135170 A (Texas Instruments Inc.), 22 May, 1998 (22.05.98), Page 2, left column, lines 2 to 13 & TW 408362 B & EP 822583 A2 & US 5868862 A | 1-36 37-41 |
| X A | JP 10-99806 A (Texas Instruments Inc.), 21 April, 1998 (21.04.98), Page 2, left column, lines 2 to 48 & TW 399226 B & EP 829312 A3 & US 5868856 A | 1-36 37-41 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 May, 2003 (06.05.03)

Date of mailing of the international search report
20 May, 2003 (20.05.03)

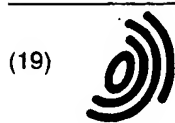
Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

| | | |
|---|---|------------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) | | |
| Int. Cl ⁷ H01L21/304 | | |
| B. 調査を行った分野 | | |
| 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) | | |
| Int. Cl ⁷ H01L21/304 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1940年-1996年 日本国公開実用新案公報 1971年-1996年 日本国登録実用新案公報 1994年-2003年 日本国実用新案登録公報 1996年-2003年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X A | JP 10-135170 A (テキサス インスツルメンツ インコーポレイテッド) 1998.05.22, 第2頁, 左欄, 第2-13行 & TW 408362 B & EP 822583 A2 & US 5868862 A | 1-36 37-41 |
| X A | JP 10-99806 A (テキサス インスツルメンツ インコーポレイテッド) 1998.04.21, 第2頁, 左欄, 第2-48行 & TW 399226 B & EP 829312 A3 & US 5868856 A | 1-36 37-41 |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 | |
| 06.05.03 | 20.05.03 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 栗山 卓也 印 | 3K 9628 |
| | 電話番号 03-3581-1101 内線 3332 | |



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 1 480 263 A1

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION
published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:

24.11.2004 Bulletin 2004/48

(51) Int Cl.⁷: H01L 21/304

(21) Application number: 03734895.0

(86) International application number:
PCT/JP2003/000938

(22) Date of filing: 30.01.2003

(87) International publication number:
WO 2003/065434 (07.08.2003 Gazette 2003/32)

(84) Designated Contracting States:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR

(72) Inventor: SAGA, Koichiro,

c/o SONY CORPORATION
Shinagawa-ku, Tokyo 141-0001 (JP)

(30) Priority: 30.01.2002 JP 2002021097

(74) Representative:

Land, Addick Adrianus Gosling et al
Arnold & Siedsma
Sweelinckplein 1
2517 GK Den Haag (NL)

(71) Applicant: Sony Corporation
Tokyo 141-0001 (JP)

(54) **METHOD OF TREATING SURFACE, SEMICONDUCTOR DEVICE, PROCESS FOR
PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE, AND APPARATUS FOR TREATMENT**

(57) A surface treatment method of treating a surface having structural bodies formed thereon using a supercritical fluid (4) is characterized in adding a co-solvent or a reactant (5) such as ammonium hydroxide, alkanolamine, amine fluoride, hydrofluoric acid and so forth to the supercritical fluid (4). The supercritical fluid

(4) may also be added with a surfactant (6) together with the co-solvent or the reactant (5). It is allowable to use a polar solvent as the surfactant (6).

This makes it possible to provide a surface treatment method capable of thoroughly removing the residue only by a treatment using the supercritical fluid.

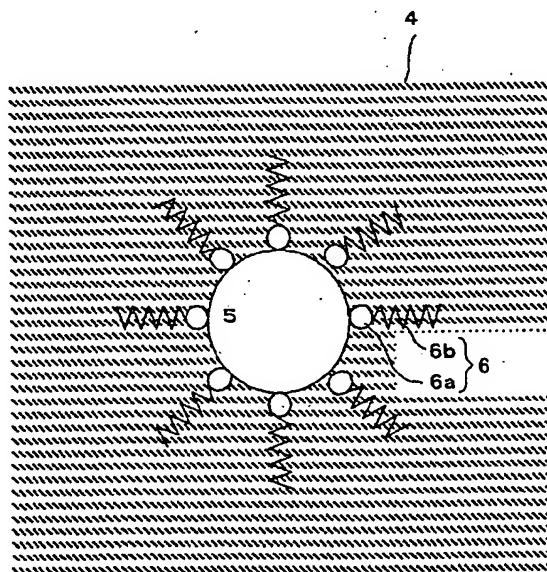


Fig.1

EP 1 480 263 A1

Description

TECHNICAL FIELD

5 **[0001]** The present invention relates to a surface treatment method, and in particular to a surface treatment method applicable to cleaning of a surface having, formed thereon, fine structural bodies with hollow portions or structural bodies such as high-aspect-ratio electrode patterns in fabrication of semiconductor device, micromachine and so forth. The present invention further relates to a semiconductor device obtained by the above-described surface treatment method, further to a method of fabricating a semiconductor device in which the surface treatment is involved, and still further to a treatment apparatus for practicing the surface treatment method. The present invention relates to a Japanese Patent Application shown below. For any designated states where incorporation of literatures by reference is approved, the contents described in the application below will be incorporated into the present invention so as to be

10 **[0002]** Japanese Patent Application No. 2002-021097, filed on January 30, 2002.

BACKGROUND ART

15 **[0003]** In recent years, trends in scale-up of semiconductor devices have promoted micronization of the device structure, and LSI fabrication has reached a situation in which a high-aspect-ratio (height/width) pattern having a line width of even less than 100 nm is formed on a substrate. This sort of pattern is formed by subjecting a material film formed on the substrate to pattern etching. The pattern etching is typically proceeded under masking by a resist pattern, where also the aspect ratio of the resist pattern inevitably increases with increase in the aspect ratio of a pattern to be formed.

20 **[0004]** By the way, in this sort of pattern formation process, it is a general practice to subject the surface of the substrate to a series of aqueous cleaning, such as cleaning using a chemical solution and rinsing, and to drying process, for the purpose of removing fine foreign matters (etching residue) remained between the patterns after the pattern etching or the succeeding removal of the resist pattern. Also in formation process of the resist pattern, the aqueous cleaning and drying process are similarly carried out after the resist pattern is formed by development.

25 **[0005]** The cleaning of the fine pattern may, however, raise a problem in that the resist pattern may collapse during the drying process due to pressure difference between a rinsing solution remained between the patterns and the external air. The phenomenon relates to a process in which a rinsing liquid and a drying solution and so forth used for the drying are finally vaporized in the drying process, and is caused by reduction in volume of rinsing liquid or the drying solution due to the vaporization of the liquid remained between the high-aspect-ratio resist patterns, and consequent generation of capillary force by the liquid between the resist patterns. The capillary force depends on surface tension generated at gas-liquid interface between the patterns, and becomes more distinct between higher-aspect-ratio patterns. What is worse, the capillary force not only collapses the resist pattern, but may also deform other patterns composed of silicon or the like. This problem of surface tension caused by the rinsing solution becomes important.

30 **[0006]** This problem may arise not only in fabrication process of semiconductor devices, but also in formation of a fine movable element called micro electromechanical systems (MEMS). For example, micro electromechanical systems shown in Fig. 3 has a hollow portion "a" between a substrate 1 and a structural body 2 formed over it, and is configured as a movable element having a freely-adjustable distance "t" between the structural body 2 and substrate 1. Thus-composed micro electromechanical systems can be formed by patterning a sacrificial layer, although not shown in the drawing, on the substrate 1, by patterning thereon the structural body 2, and by selectively etching the sacrificial layer off while leaving the substrate 1 and structural body 2.

35 **[0007]** It is therefore preferable, similarly to the above-described fabrication process of semiconductor devices, to subject the surface of the substrate to cleaning with a chemical solution, rinsing (washing with water) and drying in order to remove fine foreign matters (etching residue) remained between the patterns of the structural body 2. Adoption of aqueous cleaning and drying, such as those generally used for semiconductor manufacturing processes, to the cleaning after the hollow portion "a" is formed by selectively etching the sacrificial layer for removal, however, has raised a problem in that the structural body 2 which should be disposed as being spaced from the substrate 1 by the hollow portion "a" is undesirably stuck to the substrate 1 due to the above-described capillary, or is destroyed.

40 **[0008]** Hence, after the etching for forming this sort of hollow portion "a" in the fabrication process of micro electromechanical systems, it has been an only choice to skip the cleaning process and to send the work to the next process step. This, however, results in degradation in the yield ratio, reliability and element (movable element) characteristics due to the etching residue.

45 **[0009]** To solve the above-described problems, it is supposed to be desirable to use a fluid having a small surface tension for cleaning and drying. For example, water has a surface tension of approximately 72 dyn/cm, whereas methanol has a surface tension of approximately 23 dyn/cm, and this indicates that drying from methanol after being replaced from water is more successful than the drying from water in reducing the aforementioned capillary force possibly gen-

erated between the patterns or space portion, and in suppressing destruction of the patterns (structures). It is, however, still difficult to completely prevent the aforementioned destruction even if methanol is used as a drying liquid, because liquid methanol has a certain level of surface tension.

[0010] Hence, there has been proposed a method of using supercritical fluid in the surface treatment for cleaning the surface of the substrate such as having, formed thereon, the aforementioned high-aspect-ratio patterns or fine structural bodies having hollow portions. Supercritical fluid refers to one of phases possibly exhibited by various substances under temperature and pressure equal to or higher than the critical temperature and critical pressure which are specific to the individual substances, and is characterized by its unique properties such as having an extremely small viscosity and an extremely large diffusion coefficient despite the solubilization power with respect to other liquids and solids remains almost equivalent to that of the substance in liquid state, so that it can be said as a liquid having a gaseous state.

[0011] The surface treatment using this sort of supercritical fluid can follow the procedures below. First, after completion of pattern etching, and as being directly coming out from the etching solution, or out from a succeeding cleaning solution, or out from a rinsing solution replacing the cleaning solution, and so that the surface to be treated is kept in any of these solutions, the solution is replaced with a liquid of a substance capable of having a form of supercritical fluid (referred to as supercritical substance, hereinafter). Next, the liquid is directly converted into a supercritical fluid without going through the gas state, by adjusting the pressure and temperature of the system having the surface to be treated and the liquid kept therein, and is then brought into the gas state. This is successful in drying the patterns on the surface to be treated by etching, without exposing them to the gas-liquid interface, and in preventing the pattern collapse or crush of the hollow portion due to surface tension of the rinsing solution (see Japanese Laid-Open Patent Publication Nos. 2000-91180 and 9-139374).

[0012] As the supercritical substance available for the above-described surface treatment, various substances which are confirmed as being capable of having a form of supercritical fluid, such as carbon dioxide, nitrogen, ammonia, water, alcohols, low-molecular-weight aliphatic saturated hydrocarbons, benzene and diethyl ether, are available. Among others, carbon dioxide having a supercritical temperature of 31.3°C as close as to room temperature, is one substance preferably used for the surface treatment by virtue of its easy handlability and avoidability of high temperature of the sample.

[0013] The surface treatment method using the supercritical fluid has, however, suffered from the problems below. That is, carbon dioxide which is generally used as a supercritical fluid shows, in the state of supercritical fluid, properties just like those of non-polar organic solvent. Carbon dioxide in the state of supercritical fluid state (referred to as supercritical carbon dioxide), therefore, shows selectivity in the co-solvent or reaction performance, and is capable of removing low-molecular-weight organic matters such as pre-exposure photoresist, but is not always effective in removing contaminants including polymerized organic matters such as etching residue, and inorganic-converted mixed compound, and oxide film.

[0014] The drying using supercritical carbon dioxide must, therefore, be preceded by the aqueous cleaning using a chemical solution, which is a well-proven process excellent in co-solvent or reaction performance and oxidative decomposition performance.

[0015] In this case, in order to avoid the destruction possibly caused by surface tension at the gas-liquid interface, it is necessary to transfer the work, after completion of the cleaning, from a chemical solution into a rinsing solution under normal pressure, without exposing it to any gas, and to replace the rinsing solution directly with the supercritical carbon dioxide without vaporizing the rinsing solution, and this makes the process more complicated (see Japanese Laid-Open Patent Publication No. 2001-165568).

[0016] Moreover, cleaning solution, such as water, used for the aqueous cleaning has a large surface tension, and is less likely to infuse itself into bottom of patterned grooves having a high aspect ratio, or into fine hollow portion. Hence, stirring effort in order to infuse the cleaning solution or rinsing solution into the fine space may undesirably destroy mechanically fragile fine patterns or structural body due to water pressure caused by the stirring or the like.

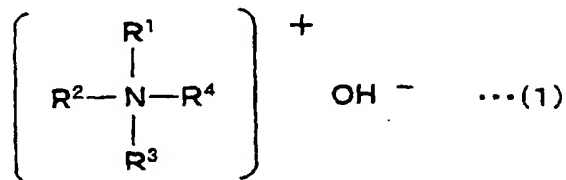
[0017] It is therefore objects of the present invention to provide a surface treatment method capable of completely removing residues remaining between structural bodies only through a treatment with a supercritical fluid, and is consequently capable of reducing the number of process steps and of certainly avoiding destruction of the structural bodies; a semiconductor device obtainable by the surface treatment method; a method of fabricating a semiconductor device involving the surface treatment method; and a treatment apparatus for carrying out the surface treatment method.

DISCLOSURE OF THE INVENTION

[0018] The present invention aimed at accomplishing the aforementioned objects is a surface treatment method in which a surface having structural bodies formed thereon are treated with a supercritical fluid. The structural body herein means a fine structural body bonded to a solid support substrate as being partially spaced therefrom, or a fine structural body having a large aspect ratio, which is a ratio of height and width of the structural pattern, even having no portion

spaced from the solid support substrate. The former is a fine drive component called micro electromechanical systems as described in the above, and the latter is a fine pattern of semiconductor device or a photomask for forming the pattern. The present invention relates to a method of cleaning and drying these fine structural bodies.

[0019] A first treatment method of the present invention is characterized in adding an ammonium hydroxide expressed by the formula (1) below as a co-solvent or a reactant to a supercritical fluid:



where, each of R^1 to R^4 in the formula (1) independently denotes an alkyl group, hydroxy-substituted alkyl group, aryl group or hydrogen. The alkyl group and hydroxy-substituted alkyl group preferably has the number of carbon atoms of 1 to 4. The number of carbon atoms of this range can readily cause ionization in a solvent and dissociation of a hydroxyl group, and is successful in exhibiting a sufficient cleaning (etching) effect.

[0020] Specific examples of the ammonium hydroxide include ammonia, hydroxylamine, tetramethylammonium hydroxide, tetra ethylammonium hydroxide, tetrapropylammonium hydroxide, trimethylethylammonium hydroxide, benzyltrimethylammonium hydroxide, trimethyl(2-hydroxyethyl)ammonium hydroxide, triethyl(2-hydroxyethyl)ammonium hydroxide, tripropyl(2-hydroxyethyl)ammonium hydroxide, and trimethyl(1-hydroxypropyl)ammonium hydroxide. Of these, tetramethylammonium hydroxide (TMAH) and trimethyl (2-hydroxyethyl) ammonium hydroxide (also known as choline) are particularly preferable.

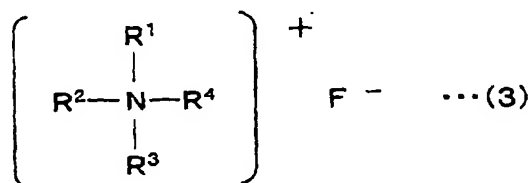
[0021] A second treatment method of the present invention is characterized in adding an alkanolamine expressed by the formula (2) below as a co-solvent or a reactant to the supercritical fluid:



where, each of R^1 to R^3 in formula (2) independently denotes an alkyl group, hydroxy-substituted alkyl group, aryl group or hydrogen. The alkyl group and hydroxy-substituted alkyl group preferably has the number of carbon atoms of 1 to 4. The number of carbon atoms of this range can readily produce a hydroxyl ion by accepting a proton (hydrogen ion) in the solvent, and is successful in exhibiting a sufficient cleaning (etching) effect.

[0022] Specific examples of the alkanolamine include monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, tertiary-butyl diethanolamine, isopropanolamine, 2-amino-1-propanol, 3-amino-1-propanol, isobutanolamine, 2-amino-2-ethoxy-propanol, and 2-(2-aminoethoxy)ethanol also known as diglycolamine.

[0023] A third treatment method of the present invention is characterized in adding an amine fluoride expressed by the formula (3) below as a co-solvent or a reactant to a supercritical fluid:



where, each of R^1 to R^4 in the formula (3) independently denotes an alkyl group, hydroxy-substituted alkyl group, aryl group or hydrogen. The alkyl group and hydroxy-substituted alkyl group preferably has the number of carbon atoms of 1 to 4. The number of carbon atoms of this range can readily cause ionization in a solvent and dissociation of a fluorine ion, and is successful in exhibiting a sufficient cleaning (etching) effect.

[0024] Specific examples of the amine fluoride include ammonium fluoride, acidic ammonium fluoride, methylamine hydrofluoride, ethylamine hydrofluoride, propylamine hydrofluoride, tetramethylammonium fluoride, and tetraethylammonium fluoride. Of these fluorine compounds, ammonium fluoride and tetramethylammonium fluoride are preferable, and ammonium fluoride is more preferable.

[0025] A fourth treatment method of the present invention is characterized in adding hydrofluoric acid as a co-solvent or a reactant to the supercritical fluid. It is preferable herein to use hydrofluoric acid having a concentration of 0.1 to 1 mol/L.

[0026] In these first to fourth treatment methods, addition of the co-solvent or the reactant such as ammonium hydroxide, alkanolamine, amine fluoride or hydrofluoric acid to the supercritical fluid which is excellent in permeability makes it possible to supply the co-solvent or the reactant, together with the supercritical fluid, into the voids of fine structural bodies on the surface of the substrate. These co-solvents or reactants show a cleaning power capable of dissolving and removing (etching) the photoresist after etching and polymerized etching residue (simply referred to as residue, hereinafter). This results in an improved cleaning power of the supercritical fluid with respect to the surface of the substrate after the structural bodies are formed thereon by etching. Moreover, thus removed residue can readily be removed and washed away together with the chemical solution and supercritical fluid from the void between the structural bodies, because the supercritical fluid has a larger density than gas has. This consequently makes it possible to completely remove the residue in the voids of the fine structural bodies, without relying upon the aqueous cleaning. In particular for the case where hydrofluoric acid is used as the co-solvent or the reactant, this is also successful in obtaining an effect of removing oxides. It is to be noted that the co-solvent or the reactant described in the aforementioned first to fourth treatment methods may be added in plural number of species to the supercritical fluid.

[0027] In the aforementioned first to fourth treatment methods, carbon dioxide which can become a supercritical fluid at around normal temperature is preferably used as the supercritical fluid. It is, however, to be understood that the present invention is not only applicable to the case where the supercritical fluid composed of carbon dioxide is used, but also to the case where some non-polar supercritical fluid is used. Examples of this type of supercritical fluid include toluene, low-molecular-weight aliphatic saturated hydrocarbon, and benzene.

[0028] In the first to fourth treatment methods, the supercritical fluid is further added with a surfactant material, together with the aforementioned co-solvent or reactant.

[0029] Specific examples of the surfactant added to the supercritical fluid include salts of saturated fatty acids and unsaturated fatty acids having 12 to 20 carbon atoms, and more specifically include lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linolic acid and linolenic acid. Another examples include aromatic salts such as dodecylbenzenesulfonic acid, alkyl dimethyl benzyl ammonium salt and nonylphenol polyoxyethylene ether; and phosphonic acid salts.

[0030] Polar solvent having both of hydrophilic group and hydrophobic group can be used as a compatibilization agent (surfactant). Specific examples thereof include alcohols such as methanol, ethanol, isopropanol, ethylene glycol and glycerin; ketones such as acetone, methyl ethyl ketone and methyl isopropyl ketone; alicyclic amine such as N-methylpyrrolidine; lactones such as γ -butyrolactone; esters such as methyl lactate and ethyl lactate; nitriles such as acetonitrile; ethers such as ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol, diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, triethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol dimethyl ether and dipropylene glycol dimethyl ether; sulfones such as sulfolane; and sulfoxides such as dimethylsulfoxide. Among others, diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, dipropylene glycol monomethyl ether, N-methylpyrrolidine, and dimethylsulfoxide are preferably used.

[0031] Use of this type of polar solvent successfully raises the cleaning (etching) effect through ionization of the polar solvent.

[0032] The above-described surfactant materials are used in a singular manner or as a mixture of two or more species.

[0033] By adding the above-described surfactant material together with the above-described co-solvent or reactant to the supercritical fluid, as shown in Fig. 1, a reverse micelle is formed in a supercritical fluid 4 in such a way that the a strongly-hydrophilic, less-miscible co-solvent or reactant 5 is surrounded by hydrophilic groups 6a of surfactant materials 6, while directing the lipophilic groups (hydrophobic groups) 6b thereof outwardly, and this raises compatibility of the co-solvent or the reactant 5 in the non-polar supercritical fluid 4 such as that composed of carbon dioxide.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0034]

Fig. 1 is a drawing for explaining an example of supercritical fluid used for the surface treatment of the present invention;

Fig. 2 is a configuration drawing of one example of a treatment apparatus used for the surface treatment of the present invention;

Fig. 3 is a birds-eye view of an example of a micro electromechanical systems applied with the surface treatment of the present invention;

Figs. 4A to 4E are sectional views showing fabrication of a micro electromechanical systems applied with the

surface treatment of the present invention;

Fig. 5 is a flow chart showing procedures of the surface treatment of the present invention;

Figs. 6A to 6C are sectional views showing process steps of fabrication of a semiconductor device applied with the surface treatment of the present invention; and

Figs. 7A and 7B are drawings showing a photomask applied with the surface treatment of the present invention.

BEST MODES FOR CARRYING OUT THE INVENTION

[0035] The following paragraphs will describe minutely embodiments of the surface treatment method of the present invention referring to the attached drawings. In advance of description on the embodiments of the surface treatment method, a configuration of a treatment apparatus used for the surface treatment will be explained.

[0036] Fig. 2 is a configuration drawing of one example of a batch-type treatment apparatus used for the surface treatment of the present invention. A treatment apparatus 10 shown in this drawing comprises a treatment chamber 11 for housing therein a substrate 1 to be treated. The treatment chamber 11 houses a cassette S having a plurality of substrates 1 held therein, and has an opening 12 through which the cassette is loaded and unloaded. The opening 12 is provided with a lid 13 for tightly closing the inner space of the treatment chamber 11, the treatment chamber 11 and the lid 13 are fixed in close contact by tightening fixtures 14, and a sealing member 15 composed of an O ring is held between the treatment chamber 11 and the lid 13, so that the inner space of the treatment chamber 11 can be kept air-tight.

[0037] The treatment chamber 11 is further provided with a fluid supply port 17 typically in the lid 13 portion, and the fluid supply port 17 is connected through a supply tube 18 to a fluid supply source 19. From the fluid supply source 19, a substance capable of having a form of supercritical fluid (supercritical substance) is supplied typically in a gas form. The supply tube 18 is provided with a pressure/temperature control means 20 for controlling the supercritical substance supplied from the fluid supply source 19 so as to have a predetermined pressure and temperature. This makes it possible to introduce the supercritical substance conditioned to a predetermined pressure and temperature into the treatment chamber 11.

[0038] The supply tube 18 is further connected with a chemical supply source 22 while placing a flow control valve 21 in between, on the side more closer to the treatment chamber 11 as viewed from the pressure/temperature control means 20. This allows the apparatus to be configured so that fluids (co-solvent or reactant and surfactant) are added in a predetermined ratio to the supercritical substance supplied from the fluid supply source 19, and so that these fluids are supplied, together with the supercritical substance, from the supply port to the treatment chamber 11.

[0039] The treatment chamber 11 is further provided with a fluid discharge port 23 in a portion of the lid 13. To a pipe 24 connected to the fluid discharge port 23, a control valve 25 for discharging the fluid in the treatment chamber 11 is provided. The control valve 25 functions so as to open when the inner pressure of the treatment chamber 11 reaches a predetermined pressure or above, to thereby discharge the treatment fluid introduced into the treatment chamber 11. The control valve 25 is successful in keeping the pressure in the treatment chamber 11 constant.

[0040] On the downstream side of the control valve 25, a discharge fluid separation device 26 is connected. The discharge fluid separation device 26 recovers a medium separated in a liquid form (e.g., co-solvent or reactant and surfactant) as a drainage when the fluid discharged on the downstream side of the control valve 25 returns to the atmospheric pressure, and recovers components discharged in a gas form (e.g., supercritical substance) as an exhaust gas. The exhaust gas is recovered by a gas recovery unit, not shown. The recovered drainage and exhaust gas may also be recycled after converted into available forms.

[0041] On the side wall 11S of the treatment chamber 11, a heating means 27 for heating the supercritical substance introduced into the treatment chamber 11 and keeping it at a constant temperature is provided. The heating means 27 can be configured using a heating medium such as a heating wire. For the case where the heating medium is configured using a heating wire, it is preferable to provide a power source (not shown) for supplying electric power to the heating wire outside the treatment chamber 11, and to provide a temperature control device 28 for controlling temperature of the heating means 27 at a predetermined temperature through control of electric power to be supplied to the heating wire. It is to be understood that the paragraphs in the above described a batch-type treatment apparatus, but the apparatus may also be a single-slice treatment apparatus, which can reduce the space capacity of the treatment chamber although the throughput may degrade. Anyway the surface treatment using these treatment apparatuses will follow similar procedures as described in the next.

[0042] Next paragraphs will describe an embodiment of a method of fabricating micro electromechanical systems applied with the surface treatment method using the above-described treatment apparatus, referring to the attached drawings. A final structure obtained by the embodiment of the present invention is equivalent to that of the micro electromechanical systems as explained in the "BACKGROUND ART" referring to the birds-eye view of Fig. 3, having the structural body 2 as being spaced by the hollow portion "a" from the substrate 1. Fabrication of thus-configured micro electromechanical systems will be explained referring to Figs. 4A to 4E. It is to be noted that Figs. 4A to 4E

correspond with sections taken along direction A-A' and direction B-B' in Fig. 3.

[0043] First, as shown in Fig. 4A, a sacrificial layer (first layer) 101 is patterned in a predetermined form (e.g., line form) on the substrate 1. The sacrificial layer 101 may be formed using any material so far as it can selectively be etched while leaving the substrate 1 and any structural layer formed on the sacrificial layer 101 in the next process step, and the material may typically be SiO₂ and PSG (phosphorus-doped glass) for the case where a Si substrate is used as the substrate 1, and may be polysilicon for the case where a SiO₂ substrate is used as the substrate 1.

[0044] Next, as the structural layer for forming the structural body, a second layer 102 and a third layer 103 are formed on the entire surface of the substrate 1. The third layer 103 is formed using a metal material, as being stacked on the second layer 102. The second layer 102 and third layer 103 may be composed of any materials so far as they allow selective etching of the sacrificial layer 101. Metal film, oxide film and semiconductor film are typically used depending on purposes of the structural body, where SiN layer and poly-Si layer formed by the reduced-pressure CVD process are widely used in general for their desirable mechanical characteristics and easy process.

[0045] On thus-formed third layer 103, a resist pattern 105 is formed.

[0046] Thereafter, as shown in Fig. 4B, the third layer 103, the second layer 102 and the sacrificial layer 101 are patterned by etching using the resist pattern 105 as a mask. In this process, first the structural layer composed of the second layer 102 and the third layer 103 is formed in a beam form across the line-formed sacrificial layer 101, so as to be directly formed on the substrate 1 at both ends of the structural layer, or a portion intended for serving as a fixed portion, and so as to overlap the sacrificial layer 101 in the residual most portion, or a portion intended for serving as a mobile portion. The sacrificial layer 101 is thereafter etched.

[0047] In the etching process, an etching gas and materials composing the resist pattern 105, the second layer 102 and the third layer 103 react with each other, and resultant reaction products adhere as a residue "A" on the etched surface.

[0048] The resist pattern 105 is then removed, and as shown in Fig. 4C, the substrate 1 is subjected to aqueous cleaning in order to remove the residue "A". This successfully removes the most part of the residue "A", but the cleaning solution cannot fully be supplied to void portions and the bottom portions thereof having a narrow etching intervals, and this results in residue "A" remained in these portions.

[0049] After the above-described aqueous cleaning, as shown in Fig. 4D, the sacrificial layer 101 is selectively etched off while leaving the substrate 1, the second layer 102 and the third layer 103 unetched. The etching gas herein can reach the sacrificial layer 101 through the voids between the structural bodies 2, so that also the portions under the structural layer which is composed of the second layer 102 and third layer 103 can be removed. This results in formation of the structural body 2 as being spaced by the hollow portion "a" from the substrate 1, allowing the structural body 2 to freely vary the distance from the substrate 1. Thus-configured, beam-formed structural body 2 as being spaced by the hollow portion "a" from the substrate 1 is widely used for sensors, oscillators, micro-springs and optical elements.

[0050] After completion of all process steps, on the substrate having the structural body 2 with the hollow portion "a" formed thereon, the residue "A" which could not completely be removed in the process step in Fig. 4C remains in an intact form or in a less-removable form after being denatured by the dry etching or ion implantation. The substrate 1 has also residue "A" adhered thereon, which was newly produced in the etching shown in Fig. 4D.

[0051] The surface of the substrate 1 having the structural body 2 with the hollow portion "a" formed thereon is cleaned using the supercritical fluid as shown in Fig. 4E. The surface treatment of the substrate 1 herein is carried out by using the treatment apparatus 10 configured as explained referring to Fig. 2, following the procedures shown by the flow chart in Fig. 5 (see Figs. 2 and 5, hereinafter).

[0052] First, as shown in a first step ST1, the cassette S having a plurality of substrates 1 to be cleaned (or dried) housed therein is housed in the treatment chamber 11 through the opening 12 thereof, and the lid 13 is closed to thereby make the treatment chamber 11 air-tight.

[0053] Next, as shown in a second step ST2, temperature of the inner atmosphere of the treatment chamber 11 is preliminarily heated to a temperature equal to or higher than the supercritical temperature of the supercritical substance using the heating means 27 and the temperature control device 28.

[0054] While keeping this state, next in the third step ST3, a predetermined supercritical substance is introduced into the treatment chamber 11 through adjustment by the pressure/temperature control means 20. The supercritical substance herein is supplied in a gas form from the fluid supply source 19, wherein it is important to adjust the pressure/temperature control means 20 of the supercritical substance introduced into the treatment chamber 11, and to adjust the pressure of the inner atmosphere of the treatment chamber 11 using the heating means 27 and temperature control device 28, so as to prevent the supercritical substance from liquefying in the treatment chamber 11, or in other words, so as to convert the supercritical substance directly from gas into the supercritical fluid. This is successful in filling the treatment chamber 11 with the supercritical fluid without exposing the surface of the substrate, having the structural bodies formed thereon, to the gas-liquid interface.

[0055] Therefore, for example, the supercritical substance (e.g., carbon dioxide) supplied in a gas form from the fluid supply source 19, which is kept as being heated to a temperature equal to or higher than the supercritical temperature

through adjustment by the pressure/temperature control means 20, is introduced into the treatment chamber 11 initially kept at normal pressure. In this step, similarly to as set in the second step ST2, temperature of the inner atmosphere of the treatment chamber 11 is preliminarily raised to a temperature equal to or higher than the supercritical temperature of the supercritical substance.

[0056] The supercritical substance becomes the supercritical fluid when the pressure of the inner atmosphere of the treatment chamber 11 rises up to, or higher than the critical pressure of the supercritical substance while continuing supply of the supercritical substance into the treatment chamber 11 under adjustment of the temperature of the inner atmosphere of the treatment chamber 11 using the heating means 27 and the temperature control device 28 as described in the above. In an exemplary case where carbon dioxide is used as the supercritical substance, carbon dioxide becomes the supercritical fluid after being pressurized to a critical pressure of carbon dioxide of 7.38 MPa or above, and after being heated up to a critical temperature of carbon dioxide of 31.1°C or above.

[0057] Next in a fourth step ST4, the supercritical substance thus supplied to the treatment chamber 11 is added with a co-solvent or a reactant and further with a surfactant material supplied from the chemical supply source 22, under regulation by the flow control valve 21.

[0058] It is to be understood that the co-solvent or the reactant added herein may be any of ammonium hydroxide, alkanolamine, amine fluoride, hydrofluoric acid and so forth, which have been exemplified in the "DISCLOSURE OF THE INVENTION". The co-solvent or the reactant expressed by the specific examples may be added to the supercritical substance in a singular manner or in any combination of a plurality of species. Assuming that the supercritical substance is carbon dioxide, the total amount of addition of the co-solvent or the reactant in proportion to the supercritical substance (supercritical fluid) of 40°C and 8 MPa is adjusted within a concentration range from 0.1 to 2 mol%, and more preferably 0.1 to 1 mol%. Concentration of the co-solvent or the reactant lower than the above concentration range will result in only an incomplete removal of the polymerized etching residue, and exceeding the above concentration range will result in an incomplete suppression of corrosion of any metal materials.

[0059] These co-solvents or reactants are generally higher in the critical temperature and critical pressure than the supercritical substance (e.g., carbon dioxide). In this case, the critical temperature and critical pressure of a mixed fluid of the supercritical substance and co-solvent or reactant becomes higher than those of the supercritical substance as a single entity. It is therefore preferable to keep the temperature and pressure of the inner atmosphere of the treatment chamber 11 typically as high as 40°C and 10 MPa or above, so that the co-solvent or the reactant can thoroughly dissolve into the supercritical substance.

[0060] Moreover, the surfactant material added herein is any of those described in the "DISCLOSURE OF THE INVENTION" in the above. Assuming that the supercritical substance is carbon dioxide, the total amount of addition of the surfactant in proportion to the supercritical substance of 40°C and 8 MPa is adjusted within a concentration range from 1 to 10 mol%, and more preferably 1 to 5 mol%. Concentration of the surfactant material lower than the above concentration range cannot allow the co-solvent or the reactant to fully dissolve into the supercritical fluid, and exceeding the above concentration range will result in phase separation of the surfactant material. Therefore the concentration of the surfactant material out of the above-described concentration range will result in only a small cleaning effect and an incomplete cleaning effect of deposited polymer.

[0061] The above efforts allow the supercritical fluid to be supplied to the treatment chamber 11, while being added with the co-solvent or the reactant under a condition of having a raised compatibility with the aid of the surfactant material. By continuing the supply of this type of supercritical fluid, the inner space of the treatment chamber 11 is filled with the supercritical fluid, and after the inner pressure of the treatment chamber 11 reaches a predetermined pressure, the control valve 25 opens to keep the inner atmosphere of the treatment chamber 11 at a predetermined pressure. The gas in the treatment chamber 11 is thus completely replaced with the supercritical fluid.

[0062] Under the condition in which the inner atmosphere of the treatment chamber 11 is completely replaced with the supercritical fluid, the substrate is treated at a predetermined temperature only for a predetermined duration of time, to thereby remove the residue and fine particles on the surface of the substrate 1. The foreign matters removed from the surface of the substrate 1 are discharged together with the supercritical fluid through the fluid discharge port 23 out from the treatment chamber 11.

[0063] After the above-described processes are completed and thereby the foreign matters such as the residue and fine particles are removed from the surface of the substrate 1, the supply of the co-solvent or the reactant and surfactant material from the chemical supply source 22 is terminated in a fifth step ST5, and only the supercritical substance (e.g., carbon dioxide) is supplied to the treatment chamber 11, to thereby replace the supercritical fluid added with the co-solvent or the reactant (and surfactant material) with the supercritical fluid not added with any co-solvent or any reactant and so forth. This completes rinsing of the surface of the substrate 1.

[0064] Thereafter in a sixth step ST6, the supply of the supercritical substance from the fluid supply source 19 is terminated, the supercritical fluid in the treatment chamber 11 is discharged through the fluid discharge port 23 to thereby lower the temperature and pressure of the inner atmosphere of the treatment chamber 11, and convert the supercritical substance remained in the treatment chamber 11 into a gas form. This allows the treatment chamber 11

to be filled with the gaseous supercritical substance (carbon dioxide) and to proceed drying (i.e., supercritical drying) of the substrate 1 housed therein.

[0065] In the supercritical drying, it is important to lower the temperature and pressure of the inner atmosphere of the treatment chamber 11, so as to prevent the supercritical substance in the state of supercritical fluid from liquefying in the treatment chamber 11, or in other words, so as to convert it directly from the supercritical fluid into gas. This is successful in filling the treatment chamber 11 with the supercritical fluid without exposing the surface of the substrate, having the structural bodies formed thereon, to the gas-liquid interface.

[0066] Therefore in an exemplary case where carbon dioxide is used as the supercritical substance, the inner atmosphere of the treatment chamber 11, which is conditioned at 31.1°C or above and 7.38 MPa or above so as to keep the contained carbon dioxide in the supercritical fluid state, is reduced only in the pressure to the atmospheric pressure while keeping the temperature at 31.1°C or above, to thereby convert the carbon dioxide from the supercritical fluid state to gas state. Thereafter, the temperature of the inner atmosphere of the treatment chamber 11 is lowered from 31.1°C or above to room temperature (e.g., 20°C). This makes carbon dioxide in the treatment chamber 11 change from the supercritical fluid directly into gas without going through the liquid state, and brings the treatment chamber 11 into a dry state. For the case where any supercritical substances other than carbon dioxide are used as the supercritical fluid, it is allowable to carry out the cleaning and drying under pressure and temperature adapted to the individual substances to be used.

[0067] In the above treatment, the fluid in the treatment chamber 11 discharged through the fluid discharge port 23 is discharged out of the system via the discharge fluid separation device 26. In this process, a medium separated in a liquid form (e.g., co-solvent or reactant and surfactant) when the discharged fluid returns to the atmospheric pressure is recovered as a drainage. On the other hand, any components discharged in a gas form (e.g., carbon dioxide as the supercritical substance) is recovered as an exhaust gas. The recovered drainage and exhaust gas may also be recycled after converted into available forms.

[0068] As has been described in the above, the surface treatment using the supercritical fluid successfully removes, as shown in Fig. 4E, the residue on the surface of the substrate 1 having the structural bodies 2 with the hollow portions "a" formed thereon.

[0069] According to the above-described surface treatment method, addition of the co-solvent or the reactant such as ammonium hydroxide, alkanolamine, amine fluoride or hydrofluoric acid to the supercritical fluid which is excellent in permeability makes it possible to supply the co-solvent or the reactant, together with the supercritical fluid, into the voids of fine structural bodies on the surface of the substrate. The co-solvent or the reactant has a cleaning ability by which photoresist remained after etching or polymerized etching residue (simply referred to as residue, hereinafter) can be dissolved off. This results in an improved cleaning power of the supercritical fluid with respect to the surface of the substrate after the structural bodies are formed thereon by etching. Moreover, thus removed residue can readily be taken and washed away together with the chemical solution and supercritical fluid from the gap between the structural bodies, because the supercritical fluid has a larger density than gas has. This consequently makes it possible to completely remove the residue in the voids of the fine structural bodies, without relying upon the aqueous cleaning.

[0070] Because only the treatment using the supercritical fluid is carried out without using any liquid, it is made possible to prevent the structural bodies 2 from being destroyed due to the surface tension at the gas-liquid interface, by carrying out the process while adjusting the temperature and pressure of the inner atmosphere of the treatment chamber 11 so that the surface of the substrate having the structural bodies formed thereon will not pass through the gas-liquid interface. This consequently results in an improved yield ratio of fabrication of micro electromechanical systems.

[0071] Because only the treatment using the supercritical fluid is carried out without using any liquid, it is also made possible for the surface of the substrate having the structural bodies formed thereon not to pass through the gas-liquid interface as described in the above, only by adjusting the temperature and pressure of the supercritical substance. It is therefore possible to reduce the number of process steps in the surface treatment as compared with a method in which the supercritical drying comes after the wet treatment.

[0072] The foregoing paragraphs have explained an embodiment in which the present invention was applied to the process of fabricating a fine movable element called micro electromechanical systems. The present invention is, however, not limitative to be applied to this sort of surface treatment in the process of fabricating micro electromechanical systems, and is widely applicable to cleaning of the surface having fine structural bodies formed thereon, from which similar effects can be obtained.

[0073] For example, in formation of large-scale integrated circuits of semiconductor devices, the method is similarly applicable to surface treatment after high-aspect-ratio patterns (including electrodes, wiring patterns and resist patterns) are formed, or to surface treatment after high-aspect-ratio patterns, used for forming these patterns, are formed in formation process of masks used for electron beam lithography or X-ray lithography are formed.

[0074] As an example of formation of this sort of high-aspect-ratio pattern, Figs. 6A to 6C show sectional views of process steps of forming electrodes in fabrication of a semiconductor device. The following paragraphs will describe

an embodiment of the surface treatment of the present invention in the process of forming high-aspect-ratio electrodes (structural bodies) on the substrate 1.

[0075] First, as shown in Fig. 6A, a thin insulating film is formed as a first layer 201 on the substrate 1 composed of single crystal Si, and thereafter a second layer 202, a third layer 203 and a fourth layer 204 are stacked. It is specifically noted that the third layer 203 is composed of a metal material. Next a resist pattern 205 is formed on the fourth layer 204.

[0076] Next, as shown in Fig. 6B, the fourth layer 204, third layer 203 and second layer 202 are sequentially dry-etched through the resist pattern 205 as a mask, to thereby form fine high-aspect-ratio electrodes 2' on the substrate 1. After completion of the dry etching, the etching residue "A" are formed on the side faces of the second layer 202 and third layer 203.

[0077] Then as shown in Fig. 6C, the surface treatment for cleaning the surface of the substrate 1 having the electrodes 2' formed thereon is carried out. The surface treatment is carried out similarly to as described in the above referring to Fig. 5, Fig. 2 and Fig. 4E in the aforementioned fabrication of micro electromechanical systems, according to the method in which the co-solvent or the reactant (or additional surfactant material) was added to the supercritical fluid.

[0078] This makes it possible to remove the etching residue "A" and other foreign matters remain between the electrodes 2', without causing collapse of the high-aspect-ratio electrodes 2'.

[0079] Besides this, the photomask for electron beam lithography and X-ray lithography shown in the above as exemplary formation processes of high-aspect-ratio patterns includes a stencil mask used for LEEPL (Low Energy E-beam Proximity Projection Lithography) typically as shown in Figs. 7A and 7B. Fig. 7A is a sectional view of the photomask (stencil mask), and Fig. 7B is a perspective view showing an essential portion of the photomask.

[0080] The photomask (stencil mask) 300 shown in these drawings is configured so that a thin film (membrane), having an opening-formed pattern 305 formed therein, is stretched over one side of the support frame 301, and is shaped by allowing electron beam "e" used as an exposure light to pass through the pattern 305. This sort of photomask 300 has been suffering from difficulty in the surface treatment of the thin film 303, whereas the surface treatment of the present invention makes it possible to remove the etching residue or other foreign matters remaining in the pattern 305, without exerting impact on the substrate in a form of the thin film 303.

[0081] The present invention is also not limitative to the surface treatment of the above-described stencil mask, and makes it possible to carry out a surface treatment typically in which, for example, etching residue and other foreign matters are removed from a membrane mask (photomask) which comprises a thin film (membrane) and a light interception pattern formed thereon, without exerting any impact on the substrate as the thin film and on the high-aspect-ratio light interception pattern formed thereon.

[0082] Besides the above-described LEEPL, there are other types of electron beam lithography such as PREVAIL (Projection Exposure with Variable Axis Immersion Lenses) and SCALPEL (scattering with angular limitation in projection electron-beam lithography), for any of these techniques the surface treatment of the photomask is still difficult at present. The present invention is applicable to this sort of surface treatment of the photomask and can yield the similar effects.

[0083] Although the foregoing embodiments explained the case where the co-solvent or the reactant and surfactant are added to the supercritical fluid, it is also effective, if necessary, to add an anticorrosive adapted to wiring metal to be used, besides the co-solvent or the reactant. It is to be understood that, for the case where a supercritical substance other than carbon dioxide is used as a supercritical substance capable of having a form of supercritical fluid, the treatment should be carried out under conditions (temperature, pressure, and amount of addition of co-solvent or reactant and surfactant) which are set so as to be suited for the materials to be used.

INDUSTRIAL APPLICABILITY

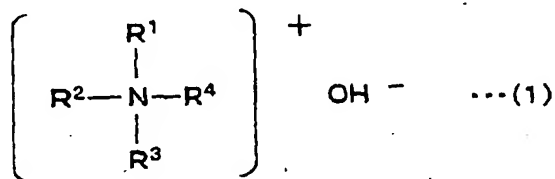
[0084] According to the surface treatment method of the present invention, it is made possible to thoroughly remove etching residue remaining in voids of fine structural bodies, only by a treatment using a supercritical fluid through addition of a co-solvent or a reactant for the etching residue to the supercritical fluid. This makes it no more necessary to carry out aqueous cleaning which mainly relies upon chemical solution, and succeeding drying, and instead makes it possible to carry out cleaning and drying within the same chamber, and therefore makes it possible to carry out the surface treatment (cleaning) while preventing any increase in the number of process steps and any destruction of the structural bodies.

[0085] As a consequence, it is made possible to attain quality assurance, improvement in the yield ratio and reduction in the production cost of semiconductor devices and micro electromechanical systems having fine structural bodies on the surface thereof.

[0086] The treatment apparatus of the present invention makes it possible to carry out the above-described surface treatment of the present invention.

Claims

1. A surface treatment method **characterized by** treating a surface with a supercritical fluid, wherein an ammonium hydroxide expressed by the formula (1) below is added as a co-solvent or a reactant to said supercritical fluid:



where each of R^1 to R^4 in the formula (1) independently denotes an alkyl group, hydroxy-substituted alkyl group, aryl group or hydrogen.

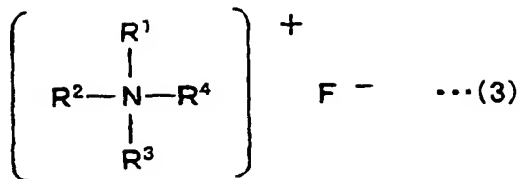
2. A surface treatment method according to claim 1, wherein said surface has a structural body thereon.
3. A surface treatment method according to claim 2, wherein said structural body is a fine structural body with a hollow portion, a micromachine, or an electrode pattern.
4. A surface treatment method according to claim 2, wherein said surface is that of a photomask utilized for lithography.
5. A surface treatment method according to claim 1, wherein said supercritical fluid is carbon dioxide.
6. A surface treatment method according to claim 1, wherein said supercritical fluid is further added with a surfactant material.
7. A surface treatment method according to claim 6, wherein said surfactant material is a polar solvent.
8. A surface treatment method **characterized by** treating a surface with a supercritical fluid, wherein an alkanolamine expressed by the formula (2) below is added as a co-solvent or a reactant to said supercritical fluid:



where each of R^1 to R^3 in formula (2) independently denotes an alkyl group, hydroxy-substituted alkyl group, aryl group or hydrogen.

9. A surface treatment method according to claim 8, wherein said surface has a structural body thereon.
10. A surface treatment method according to claim 9, wherein said structural body is a fine structural body with a hollow portion, a micromachine, or an electrode pattern.
11. A surface treatment method according to claim 9, wherein said surface is that of a photomask utilized for lithography.
12. A surface treatment method according to claim 8, wherein said supercritical fluid is carbon dioxide.
13. A surface treatment method according to claim 8, wherein said supercritical fluid is further added with a surfactant material.
14. A surface treatment method according to claim 13, wherein said surfactant material is a polar solvent.
15. A surface treatment method **characterized by** treating a surface with a supercritical fluid, wherein an amine fluoride expressed by the formula (3) below is added as a co-solvent or a reactant to said super-

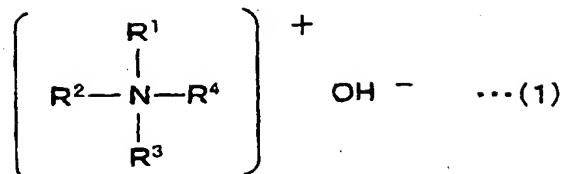
critical fluid:



where each of R¹ to R⁴ in the formula (3) independently denotes an alkyl group, hydroxy-substituted alkyl group, aryl group or hydrogen.

- 15 16. A surface treatment method according to claim 15, wherein said surface has a structural body thereon.
17. A surface treatment method according to claim 16, wherein said structural body is a fine structural body with a hollow portion, a micromachine, or an electrode pattern.
- 20 18. A surface treatment method according to claim 16, wherein said surface is that of a photomask utilized for lithography.
19. A surface treatment method according to claim 15, wherein said supercritical fluid is carbon dioxide.
- 25 20. A surface treatment method according to claim 16, wherein said supercritical fluid is further added with a surfactant material.
21. A surface treatment method according to claim 20, wherein said surfactant material is a polar solvent.
- 30 22. A surface treatment method **characterized by** treating a surface with a supercritical fluid, wherein hydrofluoric acid is added as a co-solvent or a reactant to said supercritical fluid.
23. A surface treatment method according to claim 22, wherein said surface has a structural body thereon.
- 35 24. A surface treatment method according to claim 23, wherein said structural body is a fine structural body with a hollow portion, a micromachine, or an electrode pattern.
25. A surface treatment method according to claim 23, wherein said surface is that of a photomask utilized for lithography.
- 40 26. A surface treatment method according to claim 22, wherein said supercritical fluid is carbon dioxide.
27. A surface treatment method according to claim 22, wherein said supercritical fluid is further added with a surfactant material.
- 45 28. A surface treatment method according to claim 27, wherein said surfactant material is a polar solvent.
29. A semiconductor device obtainable by a surface treatment method **characterized by** treating a surface with a supercritical fluid, wherein
 50 an ammonium hydroxide expressed by the formula (1) below is added as a co-solvent or a reactant to said supercritical fluid:

55



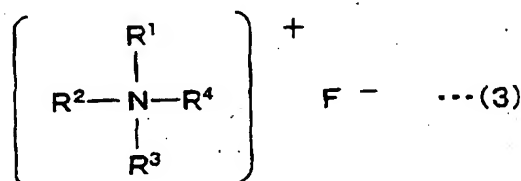
where each of R^1 to R^4 in the formula (1) independently denotes an alkyl group, hydroxy-substituted alkyl group, aryl group or hydrogen.

30. A semiconductor device obtainable by a surface treatment method **characterized by** treating a surface with a supercritical fluid, wherein
an alkanolamine expressed by the formula (2) below is added as a co-solvent or a reactant to said supercritical fluid:



where each of R^1 to R^3 in formula (2) independently denotes an alkyl group, hydroxy-substituted alkyl group, aryl group or hydrogen.

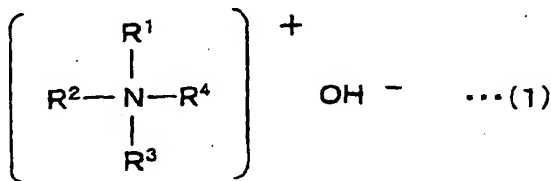
31. A semiconductor device obtainable by a surface treatment method **characterized by** treating a surface with a supercritical fluid, wherein
an amine fluoride expressed by the formula (3) below is added as a co-solvent or a reactant to said supercritical fluid:



where each of R^1 to R^4 in the formula (3) independently denotes an alkyl group, hydroxy-substituted alkyl group, aryl group or hydrogen.

32. A semiconductor device obtainable by a surface treatment method **characterized by** treating a surface with a supercritical fluid, wherein
hydrofluoric acid is added as a co-solvent or a reactant to said supercritical fluid.

33. A method of fabricating a semiconductor device, said method comprising;
adding an ammonium hydroxide expressed by the formula (1) below as a co-solvent or a reactant to a supercritical fluid, and
treating a surface of said semiconductor device with said supercritical fluid:



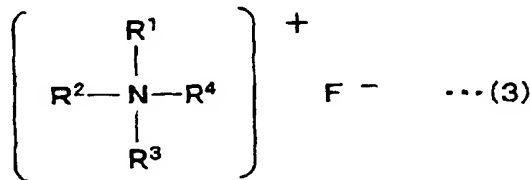
where each of R¹ to R⁴ in the formula (1) independently denotes an alkyl group, hydroxy-substituted alkyl group, aryl group or hydrogen.

34. A method of fabricating a semiconductor device, said method comprising;
 adding an alkanolamine expressed by the formula (2) below as a co-solvent or a reactant to a supercritical fluid, and
 treating a surface of said semiconductor device with said supercritical fluid:



where each of R¹ to R³ in formula (2) independently denotes an alkyl group, hydroxy-substituted alkyl group, aryl group or hydrogen.

35. A method of fabricating a semiconductor device, said method comprising;
 adding an amine fluoride expressed by the formula (3) below as a co-solvent or a reactant to a supercritical fluid, and
 treating a surface of said semiconductor device with said supercritical fluid:



where each of R¹ to R⁴ in the formula (3) independently denotes an alkyl group, hydroxy-substituted alkyl group, aryl group or hydrogen.

36. A method of fabricating a semiconductor device, said method comprising;
 adding hydrofluoric acid as a co-solvent or a reactant to a supercritical fluid, and
 treating a surface of said semiconductor device with said supercritical fluid.
37. A treatment apparatus comprising;
 a treatment chamber for housing therein a substrate to be treated,
 an opening through which said substrate is loaded and unloaded,
 a lid provided with said opening for tightly closing the inner space of said treatment chamber,
 a sealing member held between said treatment chamber and said lid, so that the inner space of said treatment chamber can be kept air-tight,
 a fluid supply port provided with said treatment chamber, and
 a fluid supply source connected to said fluid supply port, supplying a substance capable of having a form of supercritical fluid.
38. A treatment apparatus according to claim 37, wherein;
 said fluid supply source is capable of supplying said substance capable of having a form of supercritical fluid in a gas form.
39. A treatment apparatus according to claim 37, further comprising;
 a valve for discharging said substance capable of having a form of supercritical fluid in said treatment chamber.
40. A treatment apparatus according to claim 39, further comprising;
 a discharge fluid separation device connected to said valve.
41. A treatment apparatus according to claim 40, further comprising;

a heating means provided with said treating chamber for heating said supercritical substance.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

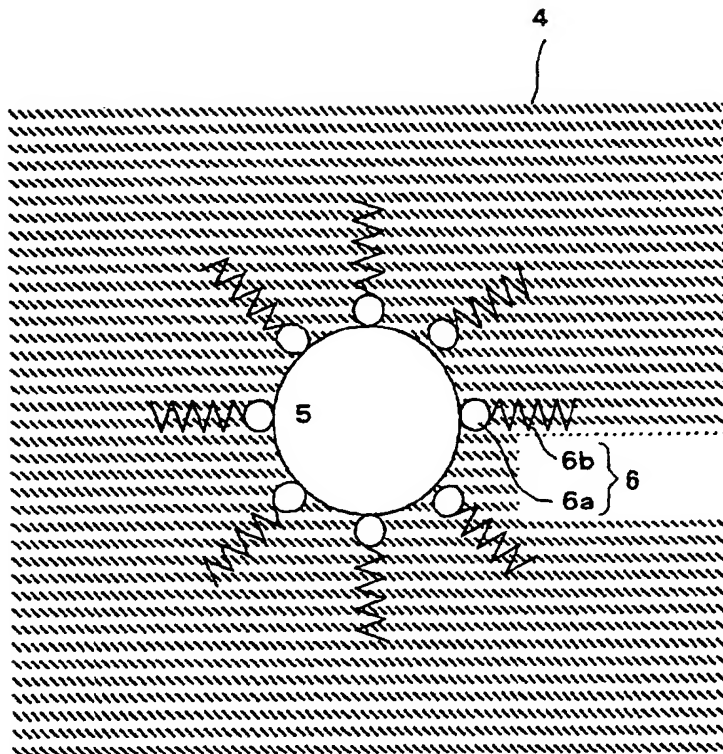


Fig.1

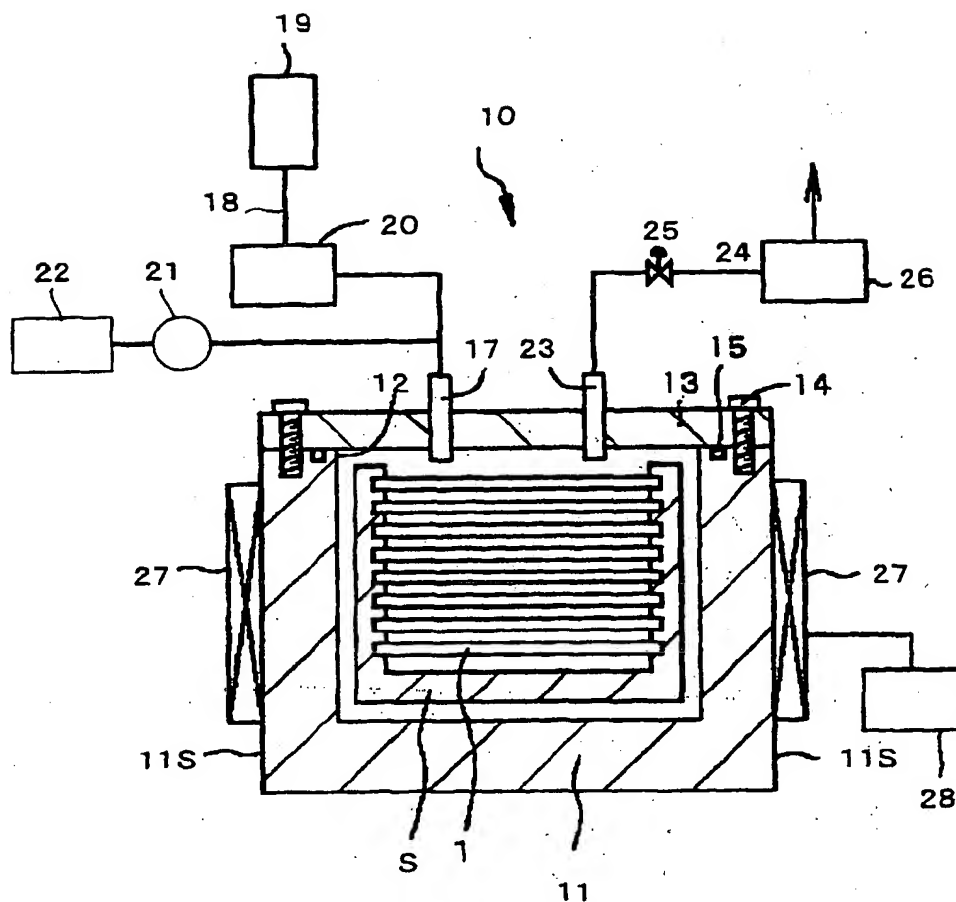


Fig.2

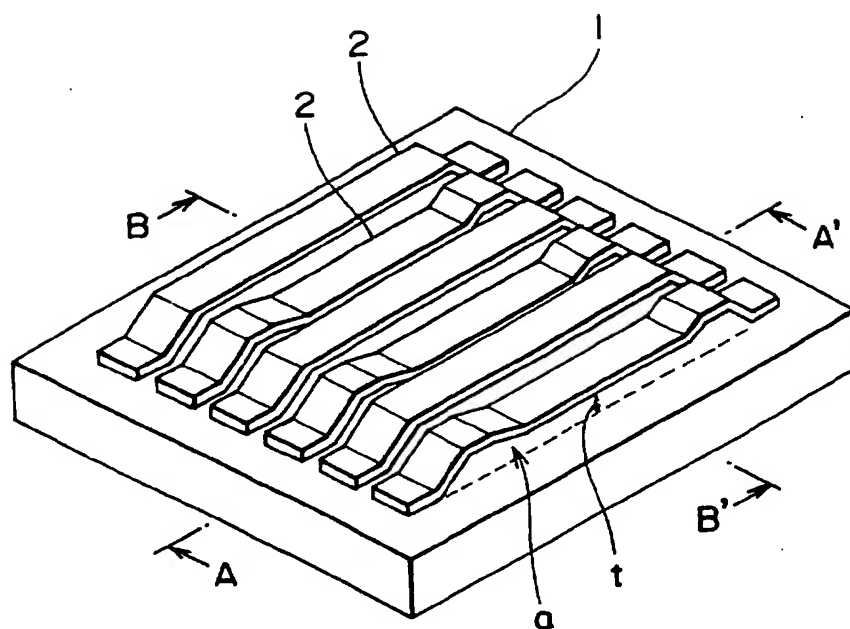
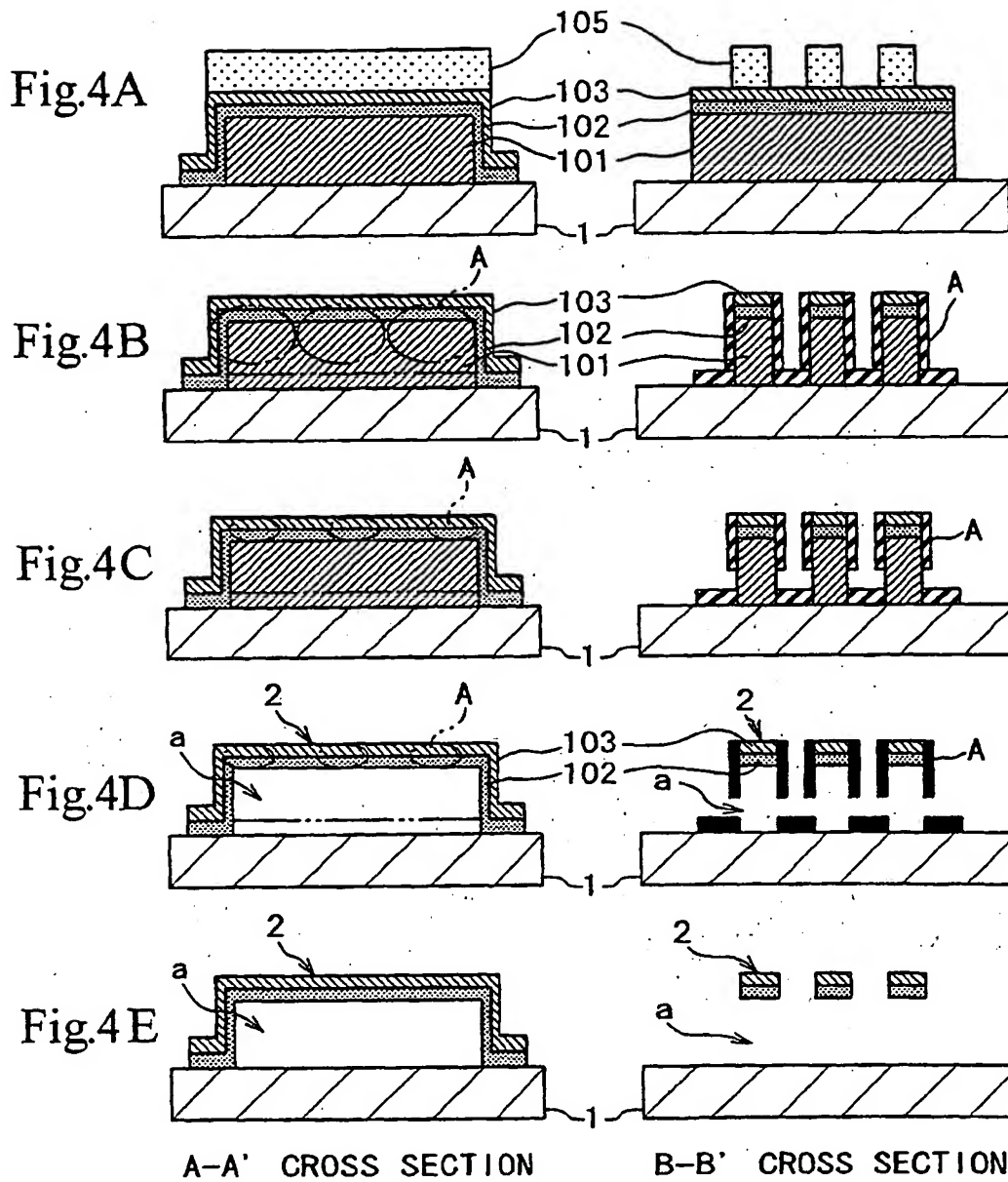


Fig.3



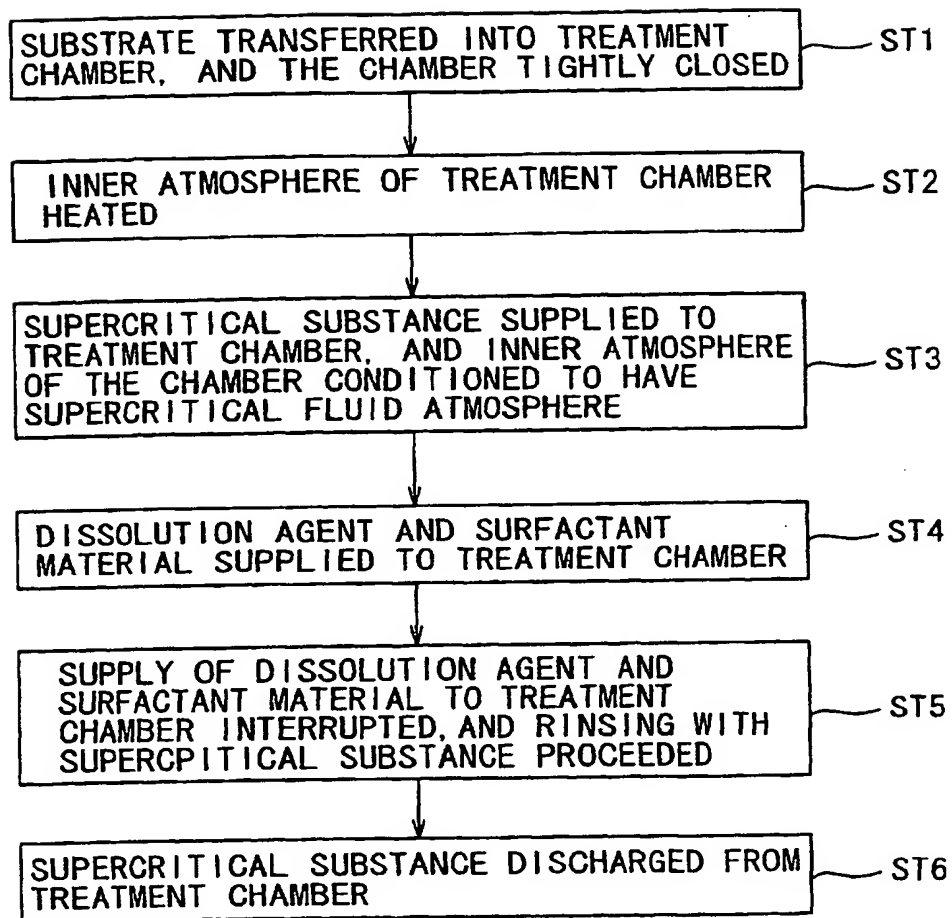


Fig.5

Fig.6A

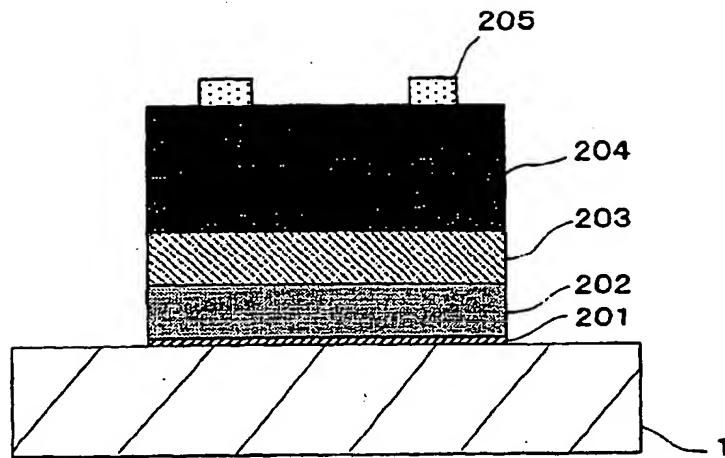


Fig.6B

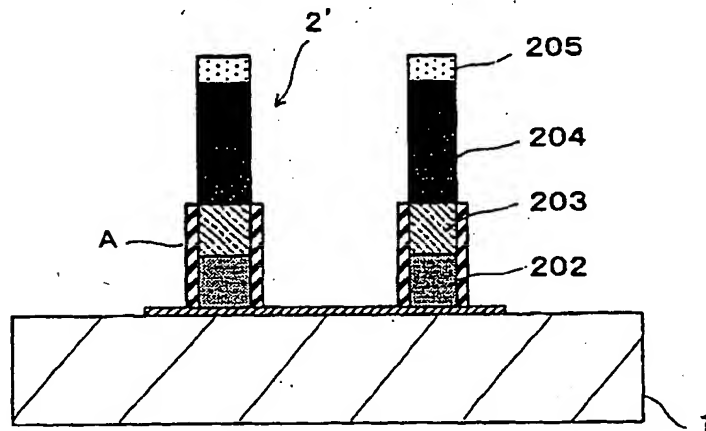


Fig.6C

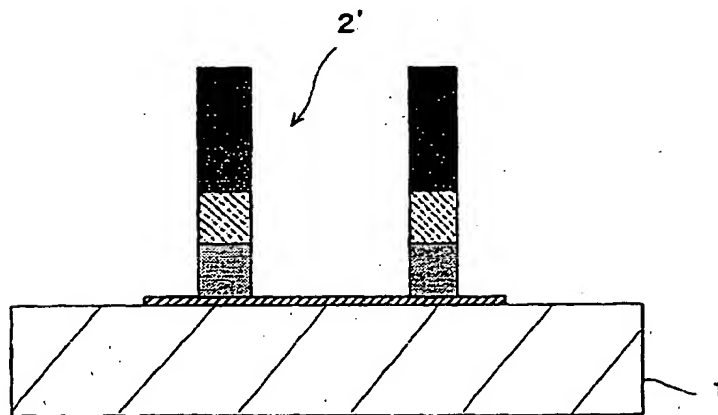


Fig.7A

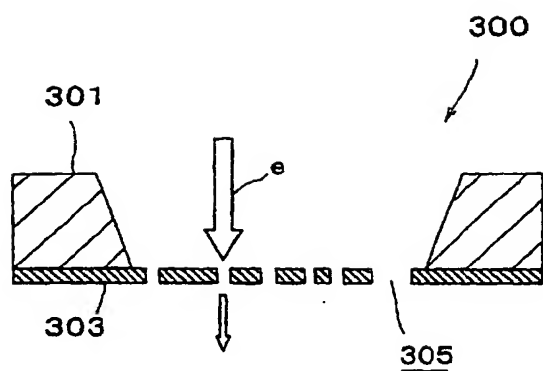
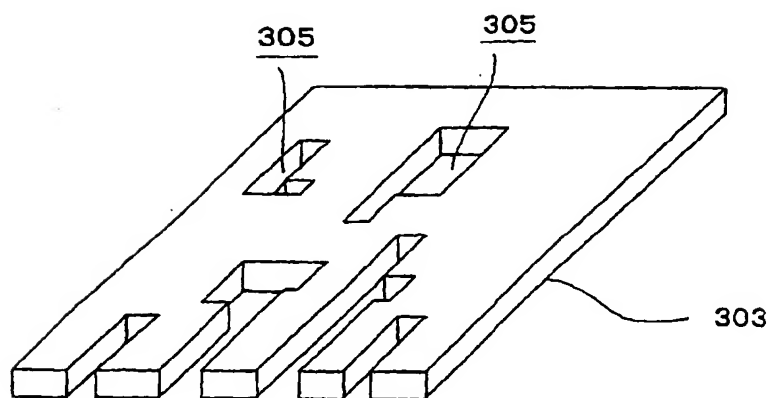


Fig.7B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00938

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ H01L21/304 | | |
|---|---|---|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ H01L21/304 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003 | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X A | JP 10-135170 A (Texas Instruments Inc.), 22 May, 1998 (22.05.98), Page 2, left column, lines 2 to 13 & TW 408362 B & EP 822583 A2 & US 5868862 A | 1-36 37-41 |
| X A | JP 10-99806 A (Texas Instruments Inc.), 21 April, 1998 (21.04.98), Page 2, left column, lines 2 to 48 & TW 399226 B & EP 829312 A3 & US 5868856 A | 1-36 37-41 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 06 May, 2003 (06.05.03) | | Date of mailing of the international search report 20 May, 2003 (20.05.03) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | | Authorized officer |
| Facsimile No. | | Telephone No. |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)